

# **Alterungsverhalten von Tunnelkontakten auf einkristallinem Tantal und Niob**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
der Abteilung für Elektrotechnik  
an der Ruhr-Universität Bochum

von

**MICHAEL BRUNNER**  
Duisburg-Hamborn

Bochum 1985







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546407\\_0022](https://archive.org/details/IA41546407_0022)

# **Alterungsverhalten von Tunnelkontakten auf einkristallinem Tantal und Niob**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
der Abteilung für Elektrotechnik  
an der Ruhr-Universität Bochum

von

**MICHAEL BRUNNER**  
Duisburg-Hamborn

Bochum 1985

Altengraben von Tunnelbauwerken  
auf einstelligen Tunnel und Weg

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
der Fakultät für Bauingenieurwesen  
an der Universität Stuttgart

Dissertation eingereicht am: 11.07.1985  
Tag der mündlichen Prüfung: 08.11.1985  
Referent: Prof. Dr. A. Hahn  
Korreferent: Prof. Dr. P. Dullenkopf

## Inhaltsverzeichnis

|                                                                           | Seite |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|
| <u>1. Einleitung</u>                                                      | 1     |
| 1.1 Leitwert-Spannungskennlinien von MOM-Kontakten<br>auf Tantal und Niob | 2     |
| 1.2 Problemstellung und Ergebnisse                                        | 5     |
| <u>2. Theoretische Betrachtungen</u>                                      | 7     |
| 2.1 Wachstum dünner Oxidschichten                                         | 7     |
| 2.2 Austrittsarbeit                                                       | 12    |
| 2.3 Modell zur Berechnung des differentiellen<br>Leitwertes               | 19    |
| <u>3. Kennlinienstrukturen</u>                                            | 25    |
| <u>4. Probenpräparation</u>                                               | 31    |
| 4.1 Herstellung von einkristallinem Probenmaterial                        | 31    |
| 4.2 Präparation der Tunnelkontakte                                        | 35    |
| 4.3 Messung des differentiellen Leitwertes                                | 36    |
| <u>5. Experimentelle Ergebnisse</u>                                       | 38    |
| 5.1 Vorergebnisse                                                         | 38    |
| 5.2 Zeitliche Änderung der Kontakteigenschaften                           | 42    |
| 5.2.1 Grober Kennlinienverlauf und Tunnelwiderstand                       | 43    |
| 5.2.2 Kennlinienstrukturen                                                | 56    |
| <u>6. Auswertung und Diskussion</u>                                       | 63    |
| 6.1 Änderung des Hintergrundleitwertes mit der<br>Alterung                | 63    |
| 6.1.1 Grundsätzliche Mechanismen                                          | 64    |
| 6.1.2 Barrierenparameter                                                  | 67    |
| 6.1.3 Tunnelwiderstand                                                    | 79    |
| 6.1.4 Elektrochemie                                                       | 83    |

|                                                                                  | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 6.1.5 Einfluß unterschiedlicher Präparations-<br>verfahren                       | 87    |
| 6.2 Änderung der Kennlinienstrukturen mit der<br>Alterung                        | 90    |
| 6.2.1 Phononenstrukturen                                                         | 90    |
| 6.2.2 Grobe Nullpunktsanomalie                                                   | 92    |
| 6.2.3 Feine Nullpunktsanomalie                                                   | 93    |
| 6.3 Kennlinien von Tunnelkontakten auf unterschied-<br>lichen Kristallrichtungen | 96    |
| 6.4 Umladung von Störstellen                                                     | 105   |
| <u>7. Zusammenfassung</u>                                                        | 117   |
| Literaturverzeichnis                                                             | 120   |

## 1. Einleitung

Legt man eine Spannung an eine Metall-Isolator-Metall (MIM)-Struktur, deren Isolatorschichtdicke im Bereich bis zu  $100\text{\AA}$  liegt, so kann auf Grund des quantenmechanischen Tunneleffektes ein Elektronenstrom fließen. Die Größe des Tunnelstroms und seine Variation mit der Spannung wird dabei sowohl von den Isolatoreigenschaften als auch von den Eigenschaften des Elektrodenmaterials bestimmt.

Eine besondere technische Bedeutung haben MIM-Tunnelkontakte mit Elektroden aus Supraleitern, die das Grundelement in zahlreichen auf dem Josephson-Effekt beruhenden Anwendungen darstellen [1].

Neben dieser technischen Anwendung bieten sich MIM-Strukturen mit Elektroden aus Supraleitern als Teststrukturen an, mit denen die Eigenschaften des jeweils als Elektrode dienenden Supraleiters untersucht werden können. Einen Überblick über die Anwendung dieser Methode bei der Untersuchung von Supraleitern, sie ist unter dem Namen "Tunnelspektroskopie" bekannt, gibt die Arbeit von E.L. Wolf [2]. So können z.B. durch die Messung des Tunnelstroms direkt Energielücke und phononeninduzierte Strukturen im Anregungsspektrum der Quasiteilchen nachgewiesen werden.

Ein Problem bei der Herstellung solcher MIM-Kontakte stellt die Realisierung einer homogenen, nur einige  $10\text{\AA}$  dicken Isolatorschicht dar. Falls das Oxid einer der beiden Elektroden einen guten Isolator darstellt, besteht eine Möglichkeit darin, die Oberfläche dieser Elektrode zu oxidieren. Nachdem sich eine dünne isolierende Oxidschicht gebildet hat, kann dann im nächsten Präparationsschritt die Gegenelektrode aufgebracht werden. Man erhält so einen Metall-Oxid-Metall (MOM)-Tunnelkontakt.

Die Herstellung so dünner, für Tunnelkontakte geeigneter Oxidschichten erfolgt in den meisten Fällen durch Oxidation in einem

DC- oder RF-Plasma [3,4]. Eine andere Möglichkeit stellt die thermische Oxidation des Materials dar. Bei Raumtemperatur ist diese Methode besonders für die Metalle geeignet, die sog. "protektive" Oxidschichten bilden, wozu auch die in dieser Arbeit untersuchten Supraleiter Tantal und Niob gehören. Das Oxidwachstum ist hierbei nach dem Erreichen einer bestimmten Schichtdicke, die in der Größenordnung 10-100Å liegt und somit als Tunnelbarriere dienen kann, nahezu beendet. Die dünne Oxidschicht schützt dann das Metall vor weiterer Oxidation. MOM-Kontakte können somit auch als Teststrukturen für Untersuchungen an Oxidschichten, die auf unterschiedliche Weise präpariert wurden, benutzt werden.

### 1.1 Leitwert-Spannungs-Kennlinien von MOM-Kontakten auf Tantal und Niob.

Bei Tunnelkontakten auf Tantal und Niob hat der Autor, zusammen mit H. Ekrut und A. Hahn gezeigt [5], daß sich die elektronischen Eigenschaften der dünnen Oxidschicht je nach Oxidationsverfahren ändern. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Oxidationsverfahren werden u.a. im Verlauf des Hintergrundleitwertes, damit wird die Variation des Leitwertes mit der angelegten Spannung in einem Spannungsbereich  $\pm 1V$  bezeichnet, sichtbar. Am Beispiel einiger gemessener Verläufe des Hintergrundleitwertes sollen die beobachteten Unterschiede kurz vorgestellt werden.

MOM-Kontakte auf Tantal und Niob wurden nach zwei unterschiedlichen Verfahren präpariert. Beim ersten Verfahren entstand die Oxidschicht durch "Plasmaoxidation", während beim zweiten Verfahren die Oxidation an Luft erfolgte. Einzelheiten über die Präparationsverfahren sind dem Kapitel "Probenpräparation" zu entnehmen. Für die plasmaoxidierten Proben ergibt sich ein einheitliches Bild bei der Messung der Spannungsabhängigkeit des

differentiellen Tunnelleitwertes. Abb.1 zeigt einige typische Verläufe des Hintergrundleitwertes als Funktion der Spannung für Tunnelkontakte auf Tantal und Niob. Dargestellt ist hier der normierte differentielle Leitwert  $\hat{G}$ , für den gilt:

$$\hat{G}(U) = \frac{dI}{dU}(U) / \frac{dI}{dU}(U=0)$$

Das Vorzeichen der Spannung bezieht sich hier wie auch in allen folgenden Darstellungen auf die Polarität der Tantal- bzw. Niobelektrode.

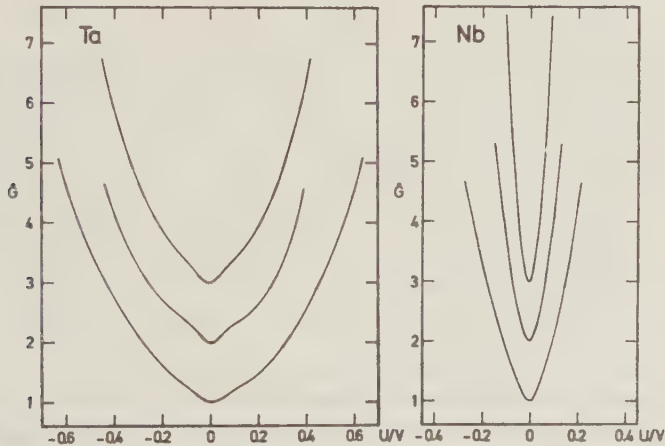


Abb. 1: Normierter differentieller Leitwert  $\hat{G}$  als Funktion der Spannung  $U$  für Ta- und Nb-Tunnelkontakte bei  $T = 4.2 \text{ K}$ , die Oxidschichten wurden durch Plasmaoxidation hergestellt. Die angegebene Skala gilt für die jeweils unterste Kurve. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in einem Diagramm um 1 verschoben.

Man findet besonders bei Niob eine starke Spannungsabhängigkeit des Hintergrundleitwertes, jedoch in beiden Fällen keine merkliche

## Abhängigkeit von der Polarität der angelegten Spannung.

Bei Kontakten, die an Luft oxidiert wurden, ergibt sich für den Kennlinienverlauf ein nicht so einheitliches Bild. Es wird ein breites Spektrum von  $G(U)$ -Kennlinien gemessen. In Abb. 2 ist eine charakteristische Auswahl aus der Gesamtheit dieser gemessenen Kennlinien für Tantal und Niob wiedergegeben.

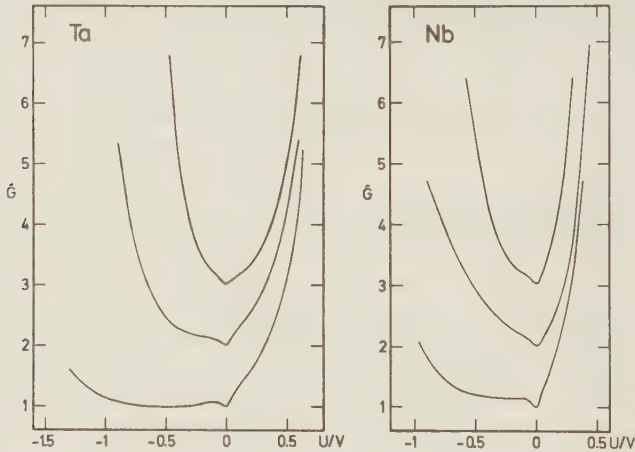


Abb. 2: Normierter differentieller Leitwert  $\hat{G}$  als Funktion der Spannung  $U$  für Ta- und Nb-Tunnelkontakte bei  $T = 4.2$  K, die Oxidation erfolgte an Luft. Die angegebene Skala gilt für die jeweils unterste Kurve. Zur besseren Übersicht sind die Kurven in einem Diagramm um 1 verschoben.

Man findet ein Spektrum von polaritätsabhängigen Kennlinien. Während sich bei Niob die Polaritätsabhängigkeit nur unterschiedlich stark ausprägt, jedoch stets der Leitwert für positiv gepolte Nb-Elektrode größer ist als bei negativ gepolter Nb-Elektrode und gleichem Spannungsbetrag, kommt bei Tantal gelegentlich der umgekehrte Fall, allerdings mit insgesamt ver-

gleichsweise schwach ausgeprägter Kennlinienasymmetrie vor. Ein Beispiel stellt die oberste der drei Kurven in Abb. 2 links dar.

Die Ergebnisse für die Plasmaoxidation liegen in dem schon durch die Literatur bekannten Bereich. So wurde von einer Reihe von Autoren [6, 7, 8, 9, 10] bei Tunnelkontakten mit Nioboxidbarrieren ein ähnlicher Kennlinienverlauf gefunden, wie er für plasmaoxidierte Niobkontakte gefunden wird. Überraschend ist die große Variation der Kennlinien der luftoxidierten Kontakte, was zur Frage nach dem Verständnis dieser Kontakte und damit zur Problemstellung dieser Arbeit führt.

## 1.2 Problemstellung und Ergebnisse

Um tunnelspektroskopische Untersuchungen an Tantal und Niob durchführen zu können, wurde in einer Arbeit von K. Gärtner [11] eine Methode zur Präparation von MOM-Tunnelkontakten auf diesen Metallen entwickelt. Durch Oxidation des Ausgangsmaterials an Luft erhielt er hierbei eine als Tunnelbarriere wirksame Oxidschicht.

Aus der Frage, in wieweit diese Oxidschichten ideale Tunnelbarrieren darstellen und somit die Werte der aus der Tunnelspektroskopie bestimmten Supraleiterparameter nicht beeinflussen, entstand eine Reihe von weiteren Arbeiten der Bochumer Arbeitsgruppe [12, 13, 5, 14]. Ihr Schwerpunkt lag auf der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Niob- und Tantalpentoxiden in MOM-Tunnelkontakten. Zu diesem Zweck wurden Messungen des differentiellen Leitwertes als Funktion der Spannung an Nb/Nb-Oxid/Ag und Ta/Ta-Oxid/Ag durchgeführt.

Das Ergebnis war ein Spektrum von Kennlinien, die sich u.a. durch eine verschieden stark ausgeprägte Abhängigkeit des Leitwertes

vom Vorzeichen der angelegten Spannung unterschieden. Wir bezeichnen dieses Phänomen als "Polaritätsabhängigkeit" oder "Asymmetrie" der Kennlinie.

Die Ergebnisse dieser vorangegangenen Untersuchungen, eine Zusammenfassung erfolgt am Ende von Abschnitt 3, führten zur Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Eigenschaften der durch unterschiedliche Kennlinien charakterisierten Kontakte zu untersuchen und die Ursache für die beobachtete Polaritätsabhängigkeit und ihre verschieden starke Ausprägung zu finden.

Wie die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, bildet sich die Polaritätsabhängigkeit der Kennlinien erst im Laufe eines Alterungsprozesses heraus, bei dem Sauerstoff durch die Gegenelektrode diffundiert und an der Grenzschicht Oxid-Silber chemisorbiert wird. Durch die von den chemisorbierten Sauerstoffionen getragene zusätzliche Oberflächenladung nimmt die Ablösearbeit für elektronische Anregungen vom Silber in das Leitungsband des Isolators zu. Die Veränderungen an der Grenzschicht Oxid-Silber bewirken aber auch gleichzeitig Änderungen an der Tantal bzw. Niob-Oxid-Grenzfläche, die dazu führen, daß die Kennlinienform von einem parabelförmigen Verlauf abweicht. Als Folge der Potentialänderung entsteht nämlich in diesem Grenzbereich eine mit Störstellen hochdotierte Zwischenschicht, deren Eigenschaften sich mit einem äußeren Feld in der Art verändern lassen, daß durch Umladung der Störstellen die Schicht entweder metallischen oder Isolatorcharakter hat, was die beobachteten Abweichungen verursacht.

Die Potentialänderungen und die Eigenschaften der entstehenden Störstellenrandschicht bestimmen somit die Polaritätsabhängigkeit und die Form der Kennlinien.

## 2. Theoretische Betrachtungen

### 2.1 Wachstum dünner Oxidschichten

Tantal und Niob bilden an Luft sog. "protektive" Oxidschichten. Das Oxidwachstum ist bei diesen Metallen nach Erreichen einer bestimmten Schichtdicke, die als Tunnelstrecke dienen kann, nahezu beendet.

Modellvorstellungen über das Entstehen von dünnen Oxidschichten, deren Wachstum nach Erreichen einer kritischen Dicke auf einer beobachtbaren Zeitskala fast völlig beendet ist, sind zuerst von Cabrera und Mott [15] entwickelt und dann von Fromhold [16] erweitert worden. Die Grundlagen des Modells werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist der Zustand Metall-Oxid-Sauerstoff, wie er z.B. nach der Bildung einer Monolage des Oxids auf dem Metall vorhanden ist. Für weiteres Oxidwachstum ist die Diffusion von Sauerstoff zur Grenzschicht Oxid-Metall oder von Metall zur Grenzschicht Oxid-Sauerstoff notwendig. Die Abb. 3 zeigt das Energiediagramm für das System Metall-Oxid-Sauerstoff.

Befindet sich adsorbierter Sauerstoff auf der Oxid-Oberfläche, so fließt ein Elektronenstrom aus dem Metall in die besetzbaren Energieniveaus des Sauerstoffs, der dadurch ionisiert wird. Der Elektronenstrom durch das Oxid ist ein Tunnelstrom, dessen Größe u.a. von dem mittleren Dämpfungsparameter der Elektronenwellenfunktion in der Oxidschicht  $\bar{\kappa}$  und der Oxidschichtdicke  $L$  abhängt. Er kann beschrieben werden durch:

$$J_e = \text{Konst} \times e^{-2\bar{\kappa}L(t)} \quad (2.1)$$

Durch den ionisierten Sauerstoff lädt sich die Oxidoberfläche negativ auf, und es bildet sich eine Kontaktspannung  $V_M$ , das sog. Mott-Potential aus.

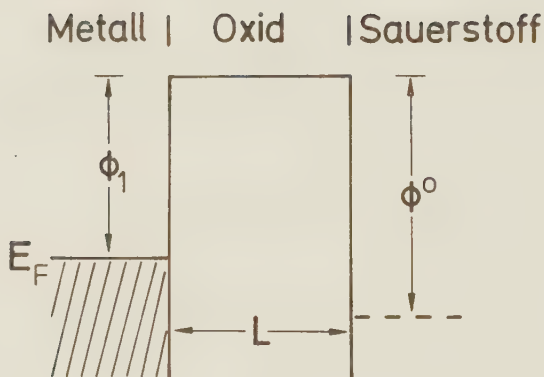


Abb.3: Potentialverhältnisse für das System Metall-Oxid-Sauerstoff,  $E_F$ : Fermienergie des Metalls,  $\phi_1$ : Abstand zwischen  $E_F$  und Leitungsbandkante des Oxids,  $\phi^0$ : Abstand zwischen besetzbaren Ionisationsniveaus des Sauerstoffs und der Leitungsbandkante des Oxids, es liegt kein ionisierter Sauerstoff an der Oxidoberfläche vor,  $L$ : Oxidschichtdicke.

Es gilt:

$$V_M = (\phi_1 - \phi^0)/e < 0 \quad (2.2)$$

Die Potentialverhältnisse für diesen Zustand sind in Abb. 4 dargestellt.

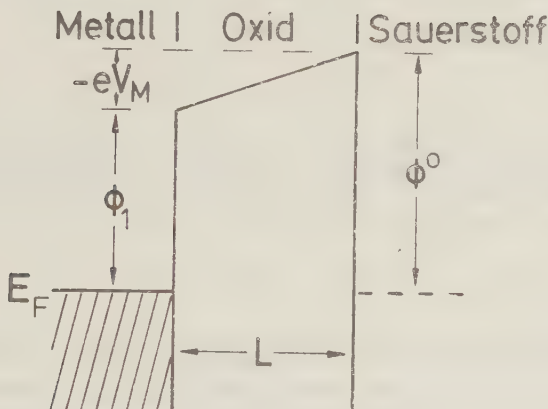


Abb. 4: Potentialverhältnisse für das System Metall-Oxid-Sauerstoff, chemisorbierter Sauerstoff befindet sich auf der Oxidoberfläche;  $\phi_1$ ,  $\phi^0$ ,  $L$  siehe Abb. 3

Wird Tantal bei Raumtemperatur oxidiert, so ist das entstehende Oxid  $Ta_2O_5$ . In diesem Fall treibt auf Grund der unterschiedlichen Ionenradien ( $O^{2-}$ : 1,32 Å [17];  $Ta^{5+}$ : 0,8 Å [18]) das Feld in der Oxidschicht  $E_0$  einen Strom von Metallionen durch das Oxid in Richtung Sauerstoff, es wird neues Oxid gebildet.  $E_0$  ist gegeben durch:

$$E_0 = -V_M/L \quad (2.3)$$

Bei diesem einfachen Modell zur Oxidation von Tantal fließen somit zwei Ströme, einerseits ein Elektronenstrom und andererseits ein Strom positiv geladener Ionen in Richtung Oxid-Sauerstoff-Grenzschicht. Da kein Nettoladungstransport erfolgt, muß die Summe der Ladungsströme gleich Null sein.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht ist gegeben durch das Produkt aus Ionenanzahlstromdichte  $J_i$  und dem Anteil an Oxidvolumen  $R_i$ , das pro transportiertem Ion entsteht,:

$$\frac{dL(t)}{dt} = R_i \cdot J_i \quad (2.4)$$

Für große Feldstärken  $E_0$  kann unter der Annahme, daß feldunterstützte Diffusion von Tantalionen auf Zwischengitterplätzen erfolgt, der Ionenstrom beschrieben werden durch [15,16]:

$$J_i = 2vne^{-W/kT} \sinh \frac{ZeE_0a}{kT} \quad (2.5)$$

Hierbei bedeuten:  $Z$  die Ladungszahl der Kationen (Ta:5),  
 $a$  der Abstand der Zwischengitterplätze,  
 $v$  die Schwingungsfrequenz der Ionen,  
 $W$  die Höhe der Potentialbarriere zwischen den einzelnen Zwischengitterplätzen,  
 und  $n/a$  die Dichte der Ionen auf Zwischengitterplätzen

$n$  ist also die Flächendichte der Ionen auf Zwischengitterplätzen und hat die Dimension einer reziproken Fläche.

Für Tantal bei Raumtemperatur gilt:

$$\frac{ZeE_0a}{kT} \gg 1$$

Damit ist der Ionenstrom proportional zu  $e^{ZeE_0a/kT}$  bzw. mit der im Text gegebenen Definition von  $E_0$  proportional zu  $e^{\text{const}/L}$ .

Für das Wachstum der Oxidschicht gilt dann:

$$\frac{dL(t)}{dt} = e^{\text{const}/L(t)}$$

Wegen der exponentiellen Abhängigkeit von  $1/L$  ist das Oxidwachstum ab einer kritischen Dicke nahezu beendet.

Ghez [19] ermittelte aus den Oxidationsdaten von Vermilyea [20] an Tantal im Temperaturbereich zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  die folgenden Werte:

$$W = 1,59 \text{ eV}$$

$$-V_M = 1.79 \text{ V (aus } -Z \times a \times V_M = 13.4 \text{ V\AA mit der Annahme } Z = 5 \text{ und } a = 1,5 \text{ \AA)}$$

$$R_i \times 2 \times n \times v = 2.8 \times 10^{10} \text{ \AA/s}$$

Einsetzen dieser Werte in Gln (2.3) und Gln (2.4) ergibt die folgende Zahlenwertgleichung für die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht:

$$\frac{dL(t)}{dt} = 6,7 \times 10^{-18} \sinh \frac{537}{L/\text{\AA}} \text{ \AA/s} \quad (2.6)$$

Der Verlauf der Funktion  $\frac{dL(t)}{dt} = f(L)$  ist in Abb. 5 dargestellt.

Aus dieser Abbildung läßt sich entnehmen, daß z.B. bei einer erreichten Schichtdicke von  $20 \text{ \AA}$  eine Wachstumsgeschwindigkeit von  $10^{-6} \text{ \AA/s}$  vorliegt, d.h. in  $280 \text{ h}$  würde die Schicht erst um  $1 \text{ \AA}$  zunehmen, das Oxidwachstum wäre fast beendet.

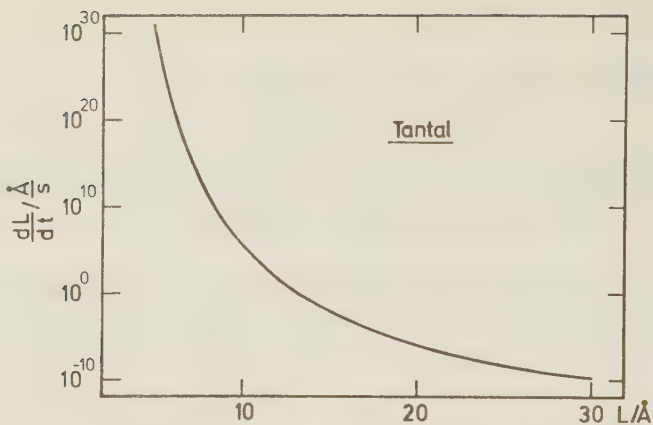


Abb. 5: Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht als Funktion der Oxidschichtdicke für Tantal nach Werten von Ghez.

## 2.2 Austrittsarbeit

Der Abstand  $\Phi_1$  zwischen Fermienergieniveau im Metall und Leitungsbandkante des Oxids stellt die Ablösearbeit für elektronische Anregungen vom Metall ins Leitungsband des Oxids dar. Für MOM-Tunnelkontakte ist diese Größe aus zwei Gründen von besonderer Bedeutung. So hängt nach Cabrera und Mott das Wachstumsverhalten der Oxidschicht mit von dieser Größe ab (vergl. 2.1). Daneben bestimmt beim fertigen Kontakt die Ablösearbeit als Barrierenhöhe maßgeblich die Kennlinieneigenschaften. Da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tunnelkontakte zum Teil auf unterschiedlich orientierten Kristalloberflächen hergestellt wurden, ist deshalb auch von Interesse, ob diese Größe für die einzelnen Kristallrichtungen unterschiedlich ist.

Physikalisch sind die Austrittsarbeit von Elektronen von der Fermienergie des Metalls ins Leitungsband eines aufgewachsenen Oxids und die Elektronenaustrittsarbeit aus der freien Metalloberfläche ins Vakuum eng verwandt. Eine Diskussion dieses Zusammenhangs für Kontakte der in dieser Arbeit diskutierten Art,

jedoch auf der Basis von Probenmaterial, welches ohne Berücksichtigung der kristallographischen Oberflächenorientierung und des Alterungsverhaltens der Kontakte gewonnen wurde, ist in der Dissertation von H. Ekrut [14] zu finden.

Hier soll zur Vorbereitung der späteren Diskussion in Kapitel 6 in einer stark vereinfachten Form die Diskussion der Austrittsarbeit und ihrer kristallographischen Anisotropie für den Fall der oxidfreien, ans Vakuum grenzenden Metalloberfläche wiedergegeben werden, wie sie in der Literatur zu finden ist. Ferner sollen experimentelle Literaturdaten für die in dieser Arbeit untersuchten Metalle Tantal und Niob angegeben werden.

Es kann gezeigt werden [21], daß für eine Metalloberfläche die Größe der Austrittsarbeit  $\phi$  durch zwei Beiträge bestimmt ist. Es gilt:

$$\phi = \phi_D - \bar{\mu}$$

Während  $\bar{\mu}$  allein durch die Volumeneigenschaften des Festkörpers bestimmt ist, sind durch  $\phi_D$  die Verhältnisse an der Oberfläche beschrieben.  $\phi_D$  ist der Dipolbeitrag, der durch das Herauslappen der Elektronenwellenfunktion aus der Oberfläche und der damit verbundenen Doppelschicht entsteht.

Einfache Modelle zur Erklärung des Dipolbeitrages und seiner Abhängigkeit vom Kristallgitter werden in [22] und [23] vorgestellt und sollen hier kurz erläutert werden. Die Autoren beschreiben die Ladungsverteilung im Festkörper durch einen bis zur begrenzenden Oberfläche reichenden positiven Ladungshintergrund, der durch die Dichte  $n(x)$  gekennzeichnet ist, und durch eine gleichförmige Dichte der <sup>+</sup>Elektronen  $n(x)$ , die außerhalb des Kristalls mit einer charakteristischen Länge  $\beta$  abklingt.

Aus Neutralitätsgründen muß gelten:  $\int_{-\infty}^{+\infty} [n(x) - n^+(x)] dx = 0$

Für die Ortsabhängigkeit der Dichten gilt (s. Abb. 6):

$$n(x) = \begin{cases} \frac{n_+}{2} e^{-\beta x} & \text{für } x > 0 \\ n_+ (1 - \frac{1}{2} e^{+\beta x}) & \text{für } x < 0 \end{cases} ; \quad n_+(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x > 0 \\ n_+ & \text{für } x < 0 \end{cases}$$

Hierbei stellt  $x=0$  die Grenze Metall-Vakuum dar.

Mit Hilfe der Poisson-Gleichung erhält man mit der Randbedingung

$\Phi(x \rightarrow \infty) = 0$  :

$$\Phi(x) = \begin{cases} -\frac{e^2 n_+}{2\epsilon\beta^2} e^{-\beta x} & \text{für } x > 0 \\ \frac{e^2 n_+}{2\epsilon\beta^2} e^{+\beta x} - \frac{e^2 n_+}{\epsilon\beta^2} & \text{für } x < 0 \end{cases}$$

Ladungs- und Potentialverlauf für diesen Fall sind in Abb. 6 wiedergegeben.

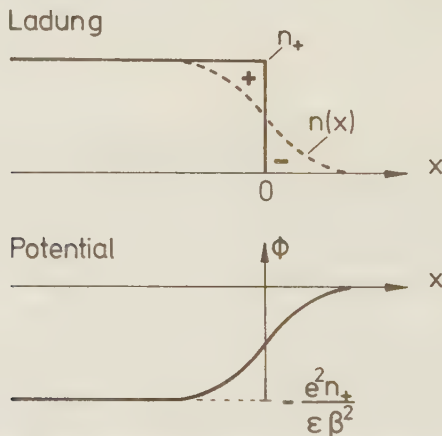
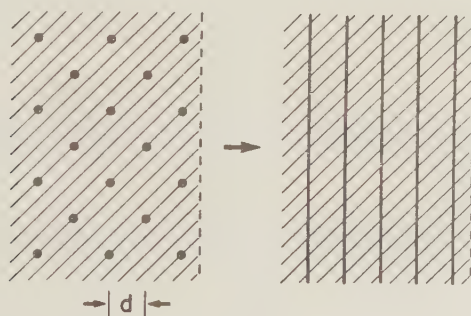


Abb. 6: Ladungs- und Potentialverteilung für eine Dipolschicht, die durch Herauslappen der Elektronen aus der Oberfläche entsteht.

Damit ist der Dipolbeitrag für dieses einfache Modell proportional  $n_+ / \beta^2$ .

Mit dem oben beschriebenen "Planar-Uniform-Background"-Modell können jedoch nicht die experimentellen Befunde an Einkristallen

verstanden werden, die eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Besetzungsdichte der jeweils untersuchten Oberfläche zeigen. Für dicht besetzte Kristallflächen wird eine größere Austrittsarbeit als für weniger dicht besetzte Flächen gefunden. Eine Erweiterung des Modells stellt deshalb die Berücksichtigung der Kristallgitterstruktur dar. Ausgangspunkt für die Beschreibung der Ladungsverteilung im Festkörper ist eine durch die Kristallstruktur gegebene Anordnung von positiven Atomrümpfen und ein homogener negativer Ladungshintergrund. Zur Vereinfachung werden die durch die Atomrümpfe dargestellten Punktladungen, die in oberflächenparallelen Netzebenen liegen, durch Ebenen mit gegebener Flächenladungsdichte ersetzt. Diese Vereinfachung wird durch Abb. 7 erläutert.



**Abb. 7:** Einfaches Modell zur Diskussion der Anisotropie der Austrittsarbeit. Die Schraffur stellt die negative Ladungsverteilung dar, die Punkte stellen positive Punktladungen, die Linien Flächen mit positiver Ladung dar.

Ist die Dichte der Elektronen bis zur Grenzfläche gegeben durch

$$n_0(x) = \begin{matrix} n_0 & \text{für } x < 0 \\ 0 & \text{für } x > 0 \end{matrix}$$

so beträgt die positive Flächenladungsdichte der Ebenen mit dem Abstand  $d$ :  $n_F e = n_0 \cdot d e$

Durch Vorgabe der Randbedingung  $\phi(x \rightarrow \infty) = 0$  wird der Dipolbeitrag nur durch das elektrische Potential innerhalb des Metalls bestimmt.

Seien  $x_p = -\frac{2p+1}{2} d$ , mit  $p \geq 0$  ganz,

die Positionen der positiv geladenen Flächen, so ergibt die Lösung der Poissongleichung für den Potentialverlauf im Bereich:

$$x_p - d/2 < x < x_p + d/2$$

als Ergebnis mit  $x - x_p = \zeta$

$$\phi(\zeta) = -\frac{n_0 e^2}{2\epsilon} \left( \frac{d}{2} - |\zeta| \right)^2$$

Für das Metallinnere erhält man so den in Abb. 8 dargestellten Potentialverlauf.

Der Mittelwert des periodischen Potentials beträgt:

$$\bar{\phi} = -\frac{n_0 e^2}{24\epsilon} d^2$$

Der Betrag dieser negativen Größe stellt den Dipolbeitrag zur Elektronenaustrittsarbeit dar, welcher daher proportional zum Quadrat des Netzebenenabstandes  $d$ , d.h. proportional zur Packungsdichte der oberflächenparallelen Netzebene verläuft. Damit haben dicht gepackte Netzebenen die höhere Elektronenaustrittsarbeit.

Ladung

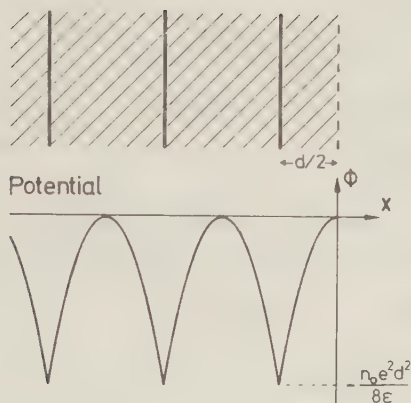


Abb. 8: Potentialverlauf im Metallinneren für die Ladungsverteilung nach Abb. 7.

Zu dem gleichen Ergebnis aber von einer anderen Betrachtungsweise aus kam Smoluchowski 1941 [24]. Er untersuchte ein Modell, bei dem die Überlagerung der Ladung der positiven Atomrümpfe durch einen wellenförmigen Ladungsverlauf wiedergegeben wird. Sein wichtiges hier nicht in Einzelheiten dargestelltes Ergebnis für die Elektronenverteilung längs der Oberfläche besagt, daß die Elektronen der gegebenen Änderung der Ladungsverteilung auf kurzer Distanz nicht folgen, da hierzu eine hohe kinetische Energie notwendig wäre. Die sich einstellende Ladungsverteilung führt zu einem Dipolmoment, das genau in die entgegengesetzte Richtung weist wie das Moment, das durch das Auslappen der Wellenfunktion bei einer planaren Fläche entstehen würde.

Abb. 9 zeigt schematisch die sich aus diesem Modell ergebende Ladungsverteilung für eine dicht und eine dünn besetzte Oberfläche.

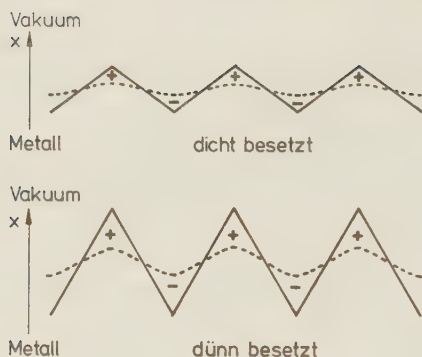


Abb. 9: Modell zur Anisotropie der Austrittsarbeit nach Smoluchowski, die Grenze der Hintergrundladung ist durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet, die gestrichelte Linie stellt die Grenze der Elektronendichte dar.

Das Dipolmoment, das die Austrittsarbeit verringert, ist für die dicht besetzte Oberfläche geringer als für die nicht so dicht besetzte Oberfläche. Damit weisen dicht besetzte Oberflächen die größeren Austrittsarbeiten auf.

Bei kubisch-raumzentrierten Metallen wie Tantal und Niob ist die (110)-Fläche am dichtesten besetzt und hat somit die größte Austrittsarbeit. Eine geringere Austrittsarbeit läßt sich bei der weniger dicht besetzten (111)-Fläche messen.

In der folgenden Tabelle sind für Tantal und Niob aus der Literatur [25] bekannte Werte der Austrittsarbeit  $\phi$  für die beiden Kristallrichtungen aufgeführt sowie die Netzebenenabstände  $d$  bezogen auf die Gitterkonstante  $a_0$ .

| Metall | Fläche | $\phi/\text{ev}$ | $d/a_0$       |
|--------|--------|------------------|---------------|
| Ta     | 110    | 4.80             | $1/\sqrt{2}$  |
|        | 111    | 4.00             | $1/2\sqrt{3}$ |
| Nb     | 110    | 4.87             | $1/\sqrt{2}$  |
|        | 111    | 4.36             | $1/2\sqrt{3}$ |

Tab. 1: Austrittsarbeiten für Tantal und Niob nach [25] für verschiedene Kristallflächen sowie deren Netzebenenabstände bezogen auf die Gitterkonstante  $a_0$ .

Kristalloberflächen, die sich einerseits durch die Dichte ihrer Besetzung und andererseits durch die Größe ihrer Austrittsarbeit unterscheiden, liefern für chemische Reaktionen wie z.B. die Oxidation unterschiedliche Ausgangsbedingungen. So erwartet man auch, im chemischen Reaktionsverhalten verschiedene Kristallrichtungen unterscheiden zu können.

### 2.3 Modell zur Berechnung des differentiellen Leitwertes

Die durch die Oxidschicht gebildete Potentialbarriere läßt sich, wie schon früher dargestellt [5,14,27], durch eine Trapeزشwelle beschreiben. Am Beispiel eines  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ -Kontaktes in Abb. 10 sollen die Potentialverhältnisse in einer solchen Schwelle dargestellt und für die weitere Diskussion wichtige Begriffe erläutert werden.

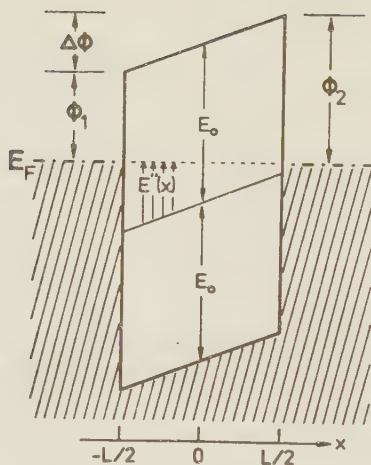


Abb. 10: Modell einer trapezförmigen Tunnelbarriere für einen Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Kontakt.

$E_0$  = halbe Energielücke,  $L$  = Dicke der Oxidschicht. Für den dargestellten Fall von tunnelnden Elektronen in der Nähe der Fermienergie stellt  $E''(x)$  ihren energetischen Abstand von der Mitte der Energielücke dar.  $\phi_1$  und  $\phi_2$  sind die Ablösearbeiten für elektronische Anregungen in das Leitungsband des Oxids. In den folgenden Betrachtungen wird mit  $\phi_1$  immer die Ablösearbeit auf der Tantal- bzw. Niob-Seite bezeichnet.  $\Delta\phi$  ist das Kontaktpotential, dessen Vorzeichen in dieser Arbeit durch die Beziehung  $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$  festgelegt wird.

Bei angelegter Spannung  $U$  fließt durch die Tunnelbarriere der Dicke  $L$  ein Tunnelstrom durch die Fläche  $F$ , für den gilt:

$$I(U) = \frac{F}{K} \int_{-eU/2}^{eU/2} D(E,U) dE \quad (2.7)$$

Die Größe der Konstanten  $K$  wird an späterer Stelle angegeben.  $D(E,U)$  ist die Durchlässigkeit der Barriere, die sowohl von der angelegten Spannung  $U$  als auch von der Energie  $E$  der tunnelnden Elektronen abhängt.

In WKB-Näherung ist die Durchlässigkeit gegeben durch:

$$D(E,U) = \exp [-2L\bar{\kappa}(E,U)] \quad (2.8)$$

$$\text{mit } \bar{\kappa}(E,U) = L^{-1} \int_{-L/2}^{+L/2} \kappa(E,U,x) dx \quad (2.9)$$

$\bar{\kappa}(E,U)$  ist die mittlere Dämpfung, die ein Elektron der Energie  $E$  bei angelegter Spannung  $U$  erfährt wenn es die Schwelle durch-tunnelt,  $\kappa(E,U,x)$  wird weiter unten angegeben.

Berechnet man den differentiellen Leitwert als Funktion der Spannung, so hängt seine Kennlinienform u.a. von der Größe von  $\Delta\phi$  und dem Verlauf der Funktion  $\kappa = \kappa(E,U,x)$  ab. Für die einfache Rechteckschwelle ( $\Delta\phi = 0$ ) erhält man eine zum Spannungsnullpunkt symmetrische Form. Für die in Abb.10 dargestellte Trapezschwelle wird die Kennlinie nicht mehr symmetrisch zum Nullpunkt liegen. Die Variation der mittleren Dämpfung mit der angelegten Spannung ist für die beiden Spannungsvorzeichen unterschiedlich.

Wie Abb. 2 zeigt, findet man bei luftoxidierten Tunnelkontakten auf Tantal und Niob eine starke Polaritätsabhängigkeit des differentiellen Leitwertes. Brinkman, Dynes und Rowell [26] finden bei  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ -Kontakten ähnlich stark asymmetrische Kennlinien. Die Autoren zeigen, daß bei der Beschreibung des Dämpfungsverlaufs durch die effektive Masse Näherung,

$$\kappa^2 = \frac{2m_{\text{eff}}}{\hbar^2} E' \quad (2.10)$$

( $E'$  ist hierbei der energetische Abstand des tunnelnden Elektrons von der Leitungsbandkante) so starke Asymmetrien nicht verstanden werden können. Zu dem gleichen Schluß kommen Ekrut und Hahn [27] bei dem Versuch, mit dieser Näherung den Dämpfungsverlauf in Tantal-Oxidbarrieren zu beschreiben. Ihre Untersuchungen wie auch die von Gundlach [28] sowie Richter und Seidel [29] führen zu dem Ergebnis, daß der Dämpfungsverlauf bei MOM-Kontakten mit Erfolg durch die Franz'sche Relation wiedergegeben werden kann.

Die Franz'sche Relation, die das Verschwinden der Dämpfung an

beiden Rändern der Energielücke berücksichtigt, ist gegeben durch:

$$\kappa(E'') = \kappa_M \left[ 1 - \left( \frac{E''}{E_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $E_0$  die halbe Energielücke und  $\kappa_M$  die Dämpfung in der Mitte der Energielücke. Die Größe  $E''$  stellt den energetischen Abstand von der Mitte der Energielücke dar und ist für den Fall  $U=0$  in Abb. 9 dargestellt. Wie aus Abb. 10 zu erkennen ist, ist diese Größe für eine Trapezschwelle ortsabhängig. Aus der auf der Hand liegenden Verallgemeinerung von Abb. 10 für endliche Spannung kann man ablesen:

$$E''(E, U, x) = E_0 - \left[ \phi_1 + \Delta\phi/2 \right] - \frac{x}{L} (\Delta\phi + eU) + E \quad (2.12)$$

Setzt man dies auf der rechten Seite von (2.11) ein, so erhält man die in (2.9) eingehende Funktion  $\kappa(E, U, x)$ .

Mit diesen auch als Zwei-Band-Modell bezeichneten Vorstellungen lassen sich stark asymmetrische Kennlinien bei Tantal mit einem Wert für  $\Delta\phi$  von 2 eV wiedergeben. Die Größe dieses Wertes läßt sich auf Grund bekannter elektrochemischer Daten für Oxidschichten auf Tantal verstehen. Wie in 2.1 berichtet, findet Ghez einen Wert von 1.79 eV für die Potentialdifferenz über der Oxidschicht während der Oxidation von Tantal.

Ausführlich ist dies auf MOM-Tunnelkontakte angewandte Modell in [14] beschrieben. Die dort zitierten Werte für die Größe der Energielücke  $2E_0$  (Ta:  $2E_0 = 4.5$  eV; Nb:  $2E_0 = 3.4$  eV) wurden auch in dieser Arbeit zur Berechnung des Tunnelstroms verwendet.

Aus dem Tunnelwiderstand bei  $U=0$ <sup>[\*]</sup> läßt sich Information über die Größe des Dämpfungsparameters  $\bar{\kappa}$  bei  $E=U=0$  gewinnen.

[\*]: Dieser ist im Folgenden stets unter "Tunnelwiderstand" zu verstehen, wobei die Angabe "bei  $U=0$ " weggelassen wird.

Es gilt: 
$$R(U=0) = K \times \frac{1}{F} \times e^{2L\bar{K}(0,0)} \quad (2.13)$$
 $F$  ist die zum Stromtransport beitragende Fläche.

Geht man davon aus, daß die gesamte geometrische Fläche zum Stromtransport beiträgt, so läßt sich bei Kenntnis der Konstanten  $K$  aus den meßbaren Größen Tunnelfläche  $F$  und Tunnelwiderstand  $R(U=0)$  die Größe  $\bar{L}K(0,0)$  bestimmen. Wie aus der in der Arbeit von K. Gärtner und A. Hahn [12] geführten Diskussion folgt, kann, mit einer Unsicherheit von einer Größenordnung nach jeder Seite die Größe der Konstanten  $K$  abgeschätzt werden. Der Grund für diese Unsicherheit liegt in der Tatsache, daß die in die Bestimmung von  $K$  eingehenden realen Anschlußbedingungen der Wellenfunktionen an den beiden Metall-Oxid-Übergängen nicht bekannt sind. Mit Hilfe der in [12] gegebenen Abschätzung kann so ein Wertebereich für die Größe von  $K$  angegeben werden. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen ist mit  $K = 1,59 \times 10^{-8} \Omega \text{mm}^2$  ein Wert aus der Mitte dieses Bereichs gewählt worden.

Die Auswertung der Tunnelwiderstände und zugehöriger Tunnelflächen des gesamten Probenmaterials nach (2.13) liefert dann mit diesem Wert für  $K$ ,  $\bar{L}K(0,0)$ -Werte, welche zwischen 7 und 10 liegen.

Ist zusätzlich zu dem aus dem Tunnelwiderstand gewonnenen Wert von  $\bar{L}K(0,0)$  die Größe  $\bar{\kappa}(0,0)$  getrennt bekannt, wie z.B. durch die genauere Kennlinienanalyse im Zwei-Band-Modell, so kann auch die Dicke  $L$  der Oxidschicht angegeben werden. Durch die Unsicherheit in  $K$  ergibt sich dabei eine Unsicherheit in  $L$  von etwa  $\pm 2 \text{ \AA}$ .

Der Zusammenhang zwischen  $\bar{L}K(0,0)$  und  $LK_M$  ist über die Gleichungen (2.9), (2.11) und (2.12) festgelegt. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich, daß für die Berechnung von  $LK_M$  aus der mit Hilfe von (2.13) bestimmten Größe  $\bar{L}K(0,0)$  nur die Kenntnis von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  notwendig ist.

Die einzig unbekannten Modellparameter sind damit bei gegebenem Tunnelwiderstand  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$ . Sie können durch Anpassung berechneter Leitwert-Spannungskennlinien

an die experimentellen Kennlinien bestimmt werden. Der Vergleich zwischen Experiment und Rechnung zeigt (Abb. 11), daß der Kennlinienverlauf befriedigend wiedergegeben werden kann. Verbleibende Abweichungen werden an späterer Stelle ausführlich diskutiert.

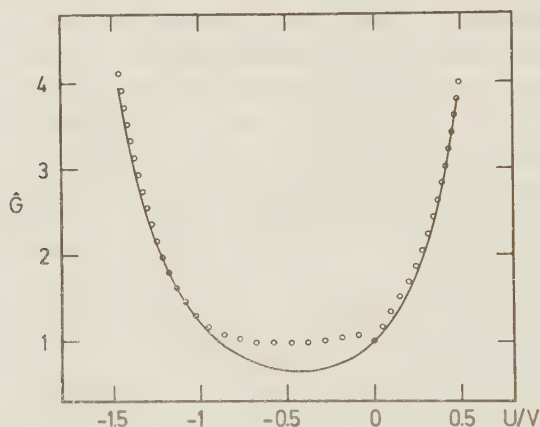


Abb. 11: Vergleich zwischen experimentell gewonnener und aus Berechnungen mit dem Zweiband-Modell erhaltener  $G(U)$ -Kennlinie.

Die Kreise kennzeichnen den experimentellen Befund.

Modellparameter:  $2E_0 = 4.5$  eV,  $L\bar{\kappa}(0,0) = 9.7$ ,  $\phi_1 = 0.61$  eV,  
 $\Delta\phi = 2.23$  eV

Wie aus Abb. 11 zu entnehmen ist, liefern die mit dem vorgestellten Modell durchgeführten Rechnungen einen parabelförmigen Verlauf für die Spannungsabhängigkeit des differentiellen Leitwertes.

Mit den hier erläuterten Vorstellungen kann die Potentialbarriere durch die aus rechnerischer Anpassung gewonnenen Parameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  in befriedigender Form beschrieben werden. Die Auswertungen des experimentellen Materials dieser Arbeit basieren auf diesen Modellvorstellungen.

### 3. Kennlinienstrukturen

Neben dem Verlauf des Hintergrundleitwertes geben spezielle Kennlinienstrukturen zusätzliche Information über die Eigenschaften von MOM-Kontakten.

Da diese Strukturen als experimentelles Hilfsmittel angesehen werden können, um sowohl strukturelle als auch elektronische Barriere- und Elektrodeneigenschaften zu studieren, werden sie hier an für Tantal und Niob charakteristischen Beispielen vorgestellt.

Bei Tantal- und Niob-Tunnelkontakten weist der Verlauf des differentiellen Leitwertes im Bereich  $\pm 30$  mV typische Strukturen sowohl bei supraleitender als auch bei normalleitender Elektrode auf. Beispiele der Kennlinienverläufe, die bei an Luft oxidierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ag}$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ -Tunnelkontakten gemessen wurden, zeigt Abb. 12.

Neben der durch die Energielücke des Supraleiters verursachten und im Maßstab der Diagramme nicht wiedergegebenen "Gapstruktur" um den Spannungsnullpunkt findet man bei supraleitender Tantal- bzw. Niob-Elektrode phononeninduzierte Strukturen bei den für das Material charakteristischen Energien für transversale und longitudinale Phononen. In Abb. 12 findet man diese Strukturen für Niob bei ca. 18 und 26 mV und für Tantal bei 12,5 und 19 mV.

Zum besseren Verständnis des Kennlinienverlaufs im supraleitenden Zustand sei auf folgendes hingewiesen: Die gesamte durch die Ordinate wiedergegebene Variation des Leitwertes beträgt nur wenige Prozent. Die bei kleinen Spannungen auftretende und im Maßstab der Diagramme nicht wiederzugebende Gapstruktur dagegen besteht darin, daß für  $U < \Delta/e$  der Leitwert um mehr als den Faktor 10 kleiner ist und für  $U \geq \Delta/e$  die BCS-Singularität auftritt, d.h. sehr hohe Leitwerte um grob den Faktor  $eU/[(eU)^2 - \Delta^2]^{1/2}$

höher als die hier wiedergegebenen. Der Wert  $\Delta$  der Energielücke beträgt für Tantal 0.72 meV und für Niob 1.5 meV. Der in den Diagrammen für abnehmenden Betrag der Spannung schließlich auftretende Steilanstieg kündigt die BCS-Singularität an.

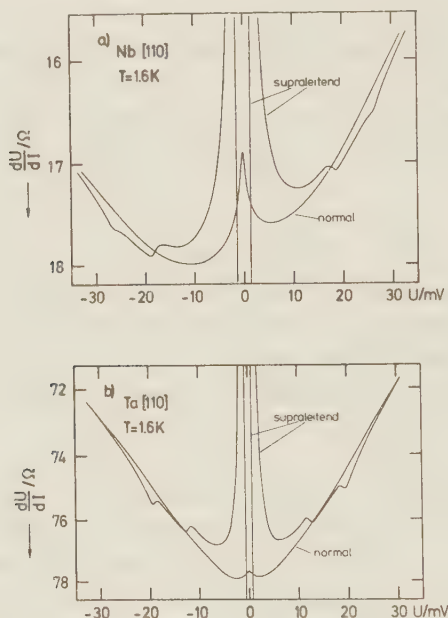


Abb. 12: Verlauf des differentiellen Widerstandes für  $T = 1.6$  K bei supraleitender und normalleitender Elektrode,  
a) für Nb [110]  
b) für Ta [110]

Das Auftreten der Phononenstrukturen gilt neben dem Auftreten der Gapstruktur als empfindlicher Beweis dafür, daß der Ladungstransport durch Tunneln erfolgt [30]. Die Intensität der Phononenstrukturen kann als ein Maß für die Qualität des Tunnelkontaktes gelten und Aufschluß über den Übergang zwischen supraleitendem Metall und dem Oxid geben.

Bei tunnelspektroskopischen Untersuchungen an Tantal und Niob fanden Hahn, Westphal und Ekrut [31] eine Abweichung der Phononenstruktur von der theoretisch erwarteten Stärke. Diese Abweichungen werden von ihnen auf eine gestörte Übergangsschicht zwischen dem reinen supraleitenden Metall und dem Oxid zurückgeführt. Ihre Abschätzung für die Breite dieser Schicht liefert für Tantal den Wert 3 - 10 Å, während für Niob der Minimalwert bei 10 Å liegt, womit Niob im Gegensatz zu Tantal eine stärkere Störung des Übergangs Metall-Oxid aufweist.

Eine weitere Anomalie findet man auf der Skala von der Größenordnung Millivolt bei mit Hilfe eines Magnetfeldes unterdrückter Supraleitung (vergl. Abb. 12). Sie hat die Form eines Leitwertmaximums und wurde erstmals an Ta/Ag- und Ta/Al-Tunnelkontakten von Wyatt [32] beobachtet. Um sie von einer weiteren Nullpunktsanomalie zu unterscheiden, wird sie im Verlauf dieser Arbeit wie bereits in der Dissertation von Ekrut [14] als "feine Nullpunktsanomalie" bezeichnet.

Als Ursache für das Auftreten dieser Anomalie werden von Appelbaum [33] Spinflip-Streuungen an magnetischen Momenten angesehen. Eingehende Untersuchungen dieser Struktur an Tantaloxidbarrieren wurden von Shen und Rowell [34] bzw. Appelbaum und Shen [35] durchgeführt.

Im Spannungsbereich  $\pm 100$  mV zeigt der differentielle Leitwert eine Struktur in Form eines Leitwertminimums. Ein Beispiel für diese Struktur, die als "grobe Nullpunktsanomalie" bezeichnet werden soll, ist in Abb. 13 dargestellt.

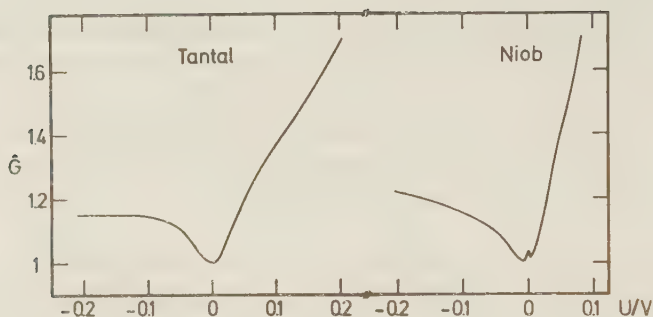


Abb. 13: Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung eines Ta/Ag- und Nb/Ag-Tunnelkontaktes. Dargestellt ist hier das bei  $U = 0$  beobachtete Leitwertminimum, das als grobe Nullpunktsanomalie bezeichnet wird.

Ein ähnliches Verhalten des Tunnelleitwertes in diesem Spannungsbereich wird von einer Reihe von Autoren an unterschiedlichsten Diodenstrukturen gefunden [35-38], das Auftreten dieser Struktur ist somit in der Literatur wohl bekannt.

Zur Physik dieser Struktur existieren in der Literatur kontroverse Auffassungen. Hierbei können zwei grundsätzlich unterschiedliche Meinungen festgestellt werden.

So sieht Halbritter [56] die Ursachen für diese Anomalie in den Eigenschaften der Oxidbarriere. Seiner Auffassung nach liefert ein im Bereich 10-100 mV einsetzendes Resonanztunneln über lokalisierte Elektronenzustände im Oxid zusätzliche Beiträge zum Tunnelstrom, was sich in der Leitwert-Kennlinie als Nullpunktsanomalie auswirkt.

Als Elektrodeneffekt wird diese Anomalie in den Arbeiten von Altshuler und Aronov [39] und Mc Millan [40] diskutiert. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß durch starke Unordnungsstreuung der Elektronen im Metall eine Veränderung der Elektronenzustandsdichte in der Nähe der Fermienergie hervorgerufen wird, die als Ursache für das Auftreten dieser Anomalie anzusehen ist. Stark gestützt wird diese Auffassung durch die Befunde von Dynes und Garno [57], die Tunnelkontakte mit Gegenelektroden aus unterschiedlich stark verunreinigtem Aluminium untersuchten.

Als Elektrodenstörung wird die grobe Nullpunktsanomalie auch in der Untersuchung von A. Hahn, M. Westphal und H. Ekrut [31] diskutiert. Von ihnen wird ein Zusammenhang zwischen der Ausprägung der Nullpunktsanomalie und der Schwächung von phononeninduzierten Strukturen gefunden. Diese Beobachtung wurde damit erklärt, daß die Störung der Oberflächenschicht der Tantal- bzw. Niobelektrode Ursache sowohl für die Schwächung der Phononenstruktur als auch für das Auftreten der Nullpunktsanomalie ist.

Ausführlich diskutiert wird dieses Minimum in der Arbeit von H. Ekrut [14], der gleichzeitig versucht, diese Anomalie quantitativ auszuwerten.

Hinweise, die Resonanztunneln als mögliche Ursache ausschließen, findet Magerlein [10] bei der Untersuchung von Nb/Nb-Oxid/Pb-Dioden. So beobachtete er an Kontakten mit unterschiedlichen Oxidschichtdicken ein den Vorstellungen Halbritters widersprechendes Verhalten. Während seine Befunde zeigen, daß sich mit zunehmender Oxidschichtdicke die grobe Nullpunktsanomalie immer schwächer ausprägt, ist im Gegensatz dazu bei vorliegendem Resonanztunneln für dicke Oxidschichten eine besonders starke Ausprägung dieser Anomalie zu erwarten, da die Strombeiträge durch Resonanztunneln weniger stark mit der Barrierendicke abnehmen als der direkte Tunnelstrom.

So folgen wir in dieser Arbeit, deren Schwerpunkt die Untersuchung des Hintergrundleitwerts darstellt, der Auffassung, daß Elektroden Eigenschaften das Auftreten dieser Anomalie bestimmen.

Fassen wir zusammen, so ergaben bisherige Untersuchungen drastische Unterschiede zwischen einzelnen Tunnelkontakten bezüglich

- a) Spannungsabhängigkeit des Hintergrundleitwertes,
  - b) Stärke der Phononenstrukturen im supraleitenden Zustand,
  - c) Ausprägung der beiden Nullpunktsanomalien,
- trotz vermeintlich gleicher oder ähnlicher Präparation.

Wie in Abschnitt 1.2 bereits erwähnt, werden diese Unterschiede in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht, wobei das Schwergewicht, was die Eigenschaften des fertigen Kontakts angeht, bei dem unter a) genannten groben Kennlinienverlauf liegt. Von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften erwiesen sich dabei vor allem folgende früher nicht oder nicht hinreichend beachtete Gesichtspunkte, wie Aufdampfungsbedingungen bei der Präparation der Gegenelektrode, Alterungsverhalten des fertigen Kontakts und kristallographische Orientierung der Ausgangsoberfläche.

## 4. Probenpräparation und Meßaufbau

### 4.1 Herstellung von einkristallinem Probenmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Tunnelkontakten dienten Tantal- und Niobdrähte (Durchmesser  $\varnothing = 0,75$  mm) der Reinheit MARZ grade (Hersteller: Materials Research Corporation). Die Drähte sind polykristallin texturiert [18,41], wobei die einzelnen Kristallite in Drahtrichtung vorzugsweise in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientiert sind.

Das Ausgasen und Aufschmelzen der Drähte unter UHV-Bedingungen (DIN 28400) erfolgte in einem Doppelkreuzstück (NW 150 CF) mit angeflanschter Turbomolekularpumpe (Tubovac 360, Leybold Heraeus). Die Druckmessung wurde mit einem Ionisationsvakuummeter (Ionivac IM 51, Leybold Heraeus) durchgeführt.

Bei Drucken  $p \leq 10^{-8}$  mbar wurden die Drahtenden mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone zu hängenden Tropfen von ca. 2-3 mm Durchmesser aufgeschmolzen. Wie H. Stenzel zeigt [42], erstarren diese Tropfen beim Abkühlen zu einkristallinen Kugeln. Dabei fällt stets eine  $\langle 110 \rangle$ -Richtung mit der Richtung der Drahtachse zusammen. Bei langsamer Erstarrung der Kugeln bildet sich eine schwache Kristalltracht in Form von Abplattungen der Kugeloberfläche in den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen aus. Abb. 14, die der Arbeit von H. Stenzel [42] entnommen wurde, zeigt diese als Plateaustruktur ausgebildeten Abplattungen auf der Oberfläche einer Tantalkugel.



Abb. 14: Plateaustruktur aus  $\{110\}$ -Ebenen auf der Oberfläche einer Tantalkugel.

Aufnahme von H. Stenzel [42].

Mit Hilfe dieser Plateaus in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung lassen sich nun rein optisch andere interessierende Kristallhauptrichtungen bestimmen.

Aus den Darstellungen in Abb. 15 wird ersichtlich, wie sich aus der Lage der Plateaus Kristallrichtungen bestimmen lassen. So wird die Bestimmung der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung durch Abb. 15a) und 15b) erläutert und die Bestimmung der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung durch Abb. 15c) und 15d). Hierbei zeigen Abb. 15a) und 15c) die indizierten Kristallrichtungen der jeweils in Abb. 15b) und d) dargestellten Tantalkugeln. Die in den Zeichnungen jeweils schwarz markierten  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen kennzeichnen die in den zugehörigen Fotos sichtbaren Abplattungen in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.



Abb. 15a)

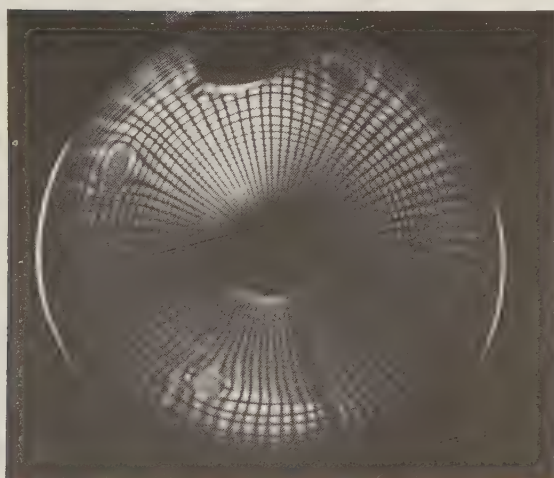


Abb. 15b)

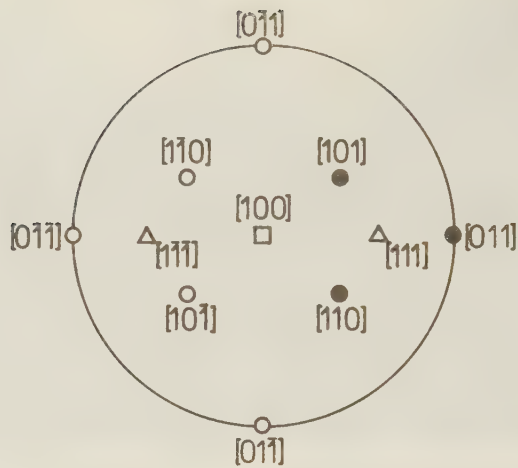


Abb. 15c)

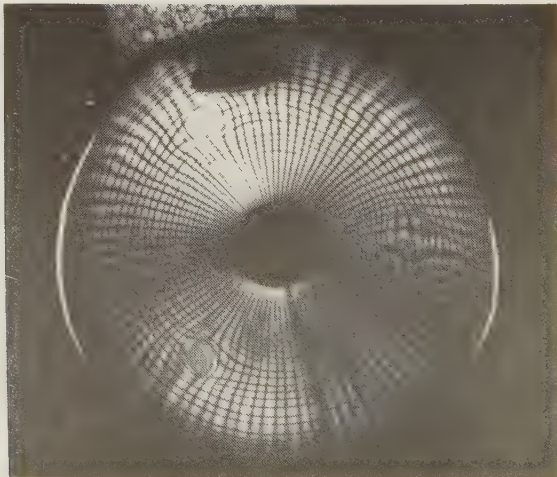


Abb. 15d)

Abb. 15: Bestimmung von Kristallrichtungen aus der Lage der in Abb. 14 dargestellten Plateaus, a), b), c) und d) siehe Text.

Zum besseren Erkennen der Strukturen wurden die in Abb. 15b) und 15d) gezeigten Tantalkugeln, deren Drahtansatz noch am oberen Bildrand sichtbar ist, von einem Gitternetz umgeben. Die Abplattungen sind dann als Gitterverzerrung in dem sich auf den sonst glatten Kugeln spiegelnden Gitter sichtbar. Mit Hilfe dieser angedeuteten Kristalltracht konnten nun auf definierten Kristallrichtungen Tunnelkontakte präpariert werden.

Nach dem Aufschmelzen und Erstarren der Kugeln wurde eine Abkühlzeit von ca. 90-120 min. eingehalten, so daß die Schmelzkugel für den nächsten Präparationsschritt, die Herstellung der Oxidbarriere, auf Raumtemperatur abgekühlt war.

#### 4.2 Präparation der Tunnelkontakte

Die Herstellung der als Tunnelbarriere dienenden Oxidschicht auf den Schmelzkugeln erfolgte nach zwei Verfahren. Im ersten Verfahren, das ausführlich in der Diplomarbeit des Autors [13] beschrieben ist, wird die Oxidschicht durch Plasmaoxidation hergestellt. Beim zweiten Verfahren, der größte Teil der Proben wurde nach diesem Verfahren präpariert, erfolgte die Herstellung der Oxidschicht durch Oxidation des Probematerials an Luft. Nach dem Abkühlen der Proben wurde der Rezipient belüftet, die Kugeln mit einem verbliebenen Drahtstück von 2-3 cm entnommen und an Luft gelagert. Kurz vor dem Aufdampfen der Gegenelektrode erfolgte eine Maskierung mit Formvar, so daß ein Tunnelfenster der Größe  $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mm}^2$  entstand. Die Fläche der Tunnelfenster wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgemessen. Nach der Befestigung in einem mit einer Lochblende versehenen Halter erfolgte das Aufdampfen der Gegenelektrode in einem Glasglockenpumpstand, der mit einer Refrigerator-Kryopumpe (RPK 900, Fa. Leybold) gepumpt wurde. Als experimentelles Maß für die Oxidationszeit diente hierbei die Zeit vom Belüften des UHV-Rezipienten bis zum Einbringen der Probe in den Glasglockenpumpstand.

Beim Aufdampfen der Gegenelektrode, die in den meisten Fällen aus einer Silberschicht bestand, wird sowohl die Aufdampftrate als auch die Schichtdicke mit Hilfe eines Schwingquarz-Schichtdicken- und -Raten-Meßgerätes (Omnicontrol II, Fa.: Sloan) bestimmt. Der Abstand Verdampferquelle-Probe beträgt 30 cm, direkt neben der Probe sind die Schwingquarze befestigt. Vor dem Dampfen wird das Aufdampfmaterial ausgegast und dann, während die Probe noch durch eine Blende abgeschirmt ist, eine konstante Aufdampftrate eingestellt. Bei Erreichen der gewählten Aufdampftrate gibt eine zweite Blende den Weg Quelle - Probe frei.

Ein elektromagnetisches Dosierventil (Fa. Balzers) erlaubt weiterhin das Einlassen von Fremdgasen und die Einstellung eines definierten Gasdrucks während des Aufdampfens. Danach wird die fertige Probe in einen Halter, wie in [11] beschrieben, eingespannt und mit Leitsilber feine Golddrähte ( $\varnothing = 0,05$  mm) an der Gegenelektrode befestigt. Die Kontaktierung erfolgt dabei so, daß das Tunnelfenster frei von Leitsilber bleibt, um mögliche Einflüsse durch Leitsilberverschmutzung auszuschließen.

#### 4.3 Messung des differentiellen Tunnelleitwertes

Die Messung der differenzierten Strom-Spannungskennlinie der Tunnelkontakte wurde nach einem Verfahren von Adler und Jackson [43] durchgeführt. Der Tunnelkontakt befindet sich hierbei in einem Zweig einer Wheatstone-Meßbrücke, in die ein Gleichstrom mit einem kleinen überlagerten Wechselstrom eingepreßt wird. Mit dem Wechselsignal kann dann die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie in dem durch den Gleichstrom eingestellten Arbeitspunkt bestimmt werden. Die Größe der mit einem Lock-In-Verstärker gemessenen Wechselspannung ist ein Maß für den differentiellen Widerstand. Ändert man die Größe des Gleichstroms und mißt gleichzeitig den Spannungsabfall

über dem Kontakt, so kann der differentielle Widerstand als Funktion der Spannung mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet werden. Danach ersetzt man zur Kalibrierung die Probe durch eine geeichte Widerstandsdekade.

Die Messung des differentiellen Widerstandes wurde in einem gläsernen He-Bad-Kryostaten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Sollte dabei die Tantal- bzw. Niobelektrode sich im supra-leitenden Zustand befinden, so erfolgte die Messung bei einer Temperatur von  $T = 1.6 \text{ K}$  und damit deutlich unterhalb der Sprungtemperatur  $T_C$  von Tantal bzw. Niob ( $Ta: T_C = 4.48 \text{ K}$ ,  $Nb: T_C = 9.26 \text{ K}$ , [ 1 ] ). Weiterhin bestand die Möglichkeit, da der Kryostat sich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten befand, die Supraleitung der Elektroden durch ein äußeres Magnetfeld zu unterdrücken. Der grobe Kennlinienverlauf wurde je nach Verfügbarkeit von flüssigem Helium entweder bei  $4.2 \text{ K}$  oder bei  $77 \text{ K}$  (Siedepunkt des Stickstoffs unter Normaldruck) gemessen. Da die Größe des Tunnelstroms nicht von der Temperatur abhängt, sind die unterschiedlichen Temperaturen für den groben Kennlinienverlauf nicht von Bedeutung. Weitere Einzelheiten zum benutzten Meßverfahren und Meßaufbau sind den Arbeiten von K. Gärtner [ 11 ] und M. Westphal [ 44 ] zu entnehmen.

## 5. Experimentelle Ergebnisse

Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse in diesem Kapitel und ihre Diskussion in dem dann folgenden Kapitel beinhaltet einerseits den Verlauf des normierten Leitwerts mit der Spannung und andererseits den Leitwert bzw. den Widerstand bei  $U = 0$ , der meistens nur mit "Tunnelwiderstand" bezeichnet wird. Daneben erfolgt eine sowohl in den Formeln der Theorie als auch in der Darstellung der Experimente auftretende Normierung dadurch, daß der Kehrwert des Leitwerts pro Flächeneinheit des Tunnelkontakts d.h. das Produkt  $R \times F$  (Widerstand bei  $U = 0$  mal Tunnelfläche) angegeben wird. Auf diese Weise sind Kontakte unterschiedlicher Fläche miteinander zu vergleichen. Für einen einzelnen Kontakt bedeutet eine Variation des Produktes  $R \times F$ , z.B. im Verlauf der Alterung, wie er in späteren Diagrammen dargestellt wird, immer die Widerstandsänderung bei konstant bleibender Fläche.

### 5.1 Vorergebnisse

In einer Reihe von Vorversuchen wurden Metall-Oxid-Tunnelkontakte nach den in Abschnitt 4. vorgestellten Verfahren präpariert. Beim ersten Verfahren entstand die Oxidschicht durch "Plasmaoxidation", während beim zweiten Verfahren die Oxidation an Luft erfolgte. Neben den schon in 1.1 dargestellten unterschiedlichen Verläufen des Hintergrundleitwertes unterscheiden sich Proben, die nach verschiedenen Verfahren präpariert wurden, auch in ihrem Alterungsverhalten.

Im Anschluß an die erste Messung wurden plasmaoxidierte Kontakte auf Raumtemperatur erwärmt und an Luft gelagert. Nach bis zu 50 Tagen erfolgte dann erneut eine Messung des Tunnelkontaktes, wobei keine merkliche Änderung der Leitwert-Spannungskennlinie festgestellt werden konnte.

Im Gegensatz dazu wurden bei Wiederholungsmessungen an luft-oxidierten Kontakten starke Änderungen der Kontakteigenschaften beobachtet. Zur Darstellung des generellen Verhaltens wird in Abb. 16 die beobachtete Änderung der Kennlinienform für einen Tunnelkontakt gezeigt. Die Proben wurden auch hier zwischen den einzelnen Messungen auf Raumtemperatur erwärmt, und im Verlaufe des Alterungsprozesses entwickelt sich eine starke Polaritätsabhängigkeit der Kennlinie. Die Zahlen an den Kennlinienästen geben jeweils die Reihenfolge der Messungen an. Die Gesamtzeit für den Alterungsvorgang betrug 30 Stunden.

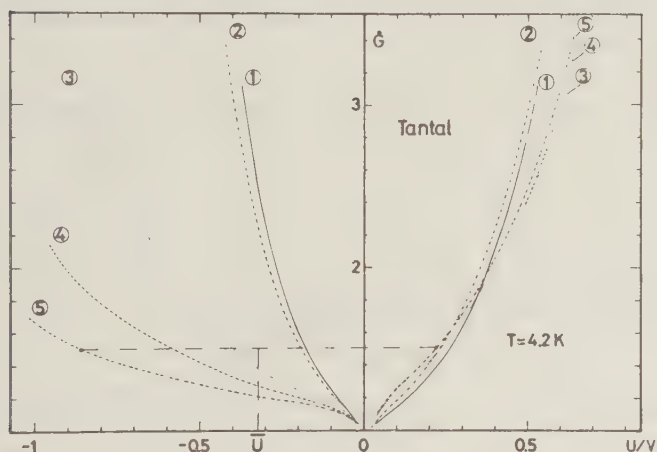


Abb. 16: Spannungsabhängigkeit des normierten differentiellen Leitwertes für einen Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Kontakt in verschiedenen Alterungszuständen bei  $T = 4.2$  K. Die im Text beschriebene Definition von  $\bar{U}$  ist an Kennlinie 5 dargestellt.

An dieser Stelle soll die experimentelle Größe  $\bar{U}$  eingeführt werden. Sie ist, wie in Abb. 16 an Kennlinie 5 erläutert, der Mittelwert der bei  $\hat{G} = 1.5$  auf dem positiven und negativen Kennlinienast vorliegenden Spannungen und somit ein Maß für die Kennlinienasymmetrie. Für die Kennlinien aus Abb. 16 ändert sich  $\bar{U}$  von +40 mV (Kennlinie 1) auf -320 mV (Kennlinie 5).

Wie dieser Befund klar zeigt, bildet sich erst im Verlaufe eines Alterungsprozesses eine Kennlinienasymmetrie mit stark negativem  $\bar{U}$ -Wert heraus, und es hängt neben anderen Faktoren auch vom Meßzeitpunkt nach der Präparation ab, ob man eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Polaritätsabhängigkeit messen kann.

Neben der Kennlinienform ändert sich auch der Absolutwert des Tunnelwiderstandes. Seine Variation mit der Kennlinienform zeigt Abb. 17.

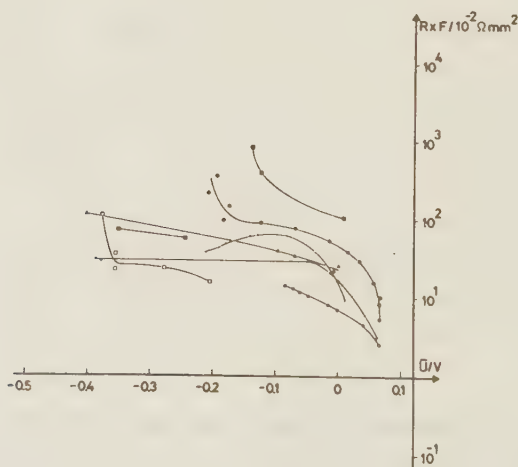


Abb. 17: Änderungen von  $\bar{U}$  und  $R \times F$  (s. Text) während der Alterung für Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Tunnelkontakte. Jede Kurve stellt das Verhalten einer Probe dar.

Dargestellt ist hier für einige Proben, wie sich das Produkt aus Tunnelwiderstand  $R$  und Tunnelfläche  $F$  mit der Größe  $\bar{U}$  während der Alterung ändert. Die Kurven werden jeweils von rechts beginnend durchlaufen.

Wie aus Abb. 17 zu entnehmen ist, ergibt sich für diese Proben kein einheitliches Bild für die während der Alterung stattfindenden Änderungen des Tunnelwiderstandes und der Kennlinienasymmetrie. Für einige Proben entwickelt sich eine große Asymmetrie bei nahezu konstantem Widerstand, es kann aber auch ein starker Anstieg des Widerstandes bei gleichzeitig geringer Asymmetrieausbildung beobachtet werden.

Um hier die Reproduzierbarkeit zu verbessern, erfolgte bei weiteren Versuchen das Aufdampfen der Gegenelektrode unter vorher fest vorgegebenen Bedingungen. Es wurden konstante Werte für Restgasdruck, Schichtdicke und Aufdampftrate eingestellt. So konnte festgestellt werden, daß der Restgasdruck beim Aufdampfen der Gegenelektrode eine für die Ausbildung der Polaritätsabhängigkeit mitbestimmende Größe ist. Für Proben, deren Silberschicht bei hohen Restgasdrucken ( $4 \times 10^{-4}$  mbar) aufgedampft wurde, steigt während der Alterung fast ausschließlich der Widerstand an. Bei Schichtdicken von  $2000 \text{ \AA}$  erweisen sich Restgasdrucke kleiner  $10^{-7}$  mbar und Aufdampftraten im Bereich  $10 \text{ \AA/s}$  als erfolgreich um sicher beobachten zu können, wie sich starke Asymmetrien ausprägen.

Nach diesen Vorergebnissen wurden nun in weiteren umfangreichen Experimenten bei vorgegebenen Präparationsbedingungen die während der Alterung an luftoxidierten Kontakten stattfindenden Änderungen untersucht.

## 5.2 Zeitliche Änderung der Kontakteigenschaften

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die sich aus der Beobachtung des Alterungsverhaltens von Tantal- und Niob-Proben ergaben, die unter den folgenden Bedingungen präpariert wurden.

Bei dem hier vorgestellten Probenmaterial erfolgte das Aufdampfen der Gegenelektrode bei Restgasdrücken kleiner  $10^{-7}$  mbar und Aufdampfzeiten im Bereich 10 Å/s. Die Schichten hatten, falls nicht besonders vermerkt, eine Dicke von 2000 Å. Die Tunnelfläche lag auf definierten Kristalloberflächen, deren Lage nach dem in Abschnitt 4. beschriebenen Verfahren bestimmt wurde. Hierdurch wurde eine weitere Verbesserung der Reproduzierbarkeit erzielt.

Während der Lagerung bei Raumtemperatur wurde an die Tunnelkontakte eine konstante Spannung gelegt, die Tantal- bzw. Niob-Elektrode war hierbei mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden. Diese Spannung bewirkte eine Beschleunigung des Alterungsverhaltens, so daß die Skala der Beobachtungszeit im Bereich 1 - 2 h statt 20 - 100 h lag. Andere Unterschiede zwischen der Alterung mit und ohne Spannung konnten nicht festgestellt werden. Um Tunnelwiderstände in der Größenordnung 1 - 3 Ohm noch bequem messen zu können, ohne dabei zu große Stromdichten in der Tunnelfläche zu erhalten, betrug die Größe der Spannung an Tantal-Proben 300 mV und Niob-Proben, die eine stärkere Variation des Leitwertes mit der Spannung zeigen, 200 mV.

Die während des Alterungsprozesses stattfindenden Änderungen der Kontakteigenschaften wurden mit Hilfe von Messungen sowohl des groben Kennlinienverlaufs als auch von Kennlinienstrukturen an Kontakten auf definierten Kristallrichtungen untersucht.

### 5.2.1 Grober Kennlinienverlauf und Tunnelwiderstand

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurde, ändert sich während der Alterung die Kennlinienform und die Größe des Tunnelwiderstandes. Bevor hierzu die Hauptbefunde vorgestellt werden, muß an dieser Stelle über eine weitere Kennlinieneigenschaft berichtet werden, die bei den durchgeführten Messungen des groben Kennlinienverlaufs zu beobachten war. So wurde schon in den Vorversuchen festgestellt, daß der grobe Kennlinienverlauf ohne zunächst erkennbare Systematik eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Hysterese aufweist. Diese Hysterese ist dadurch gekennzeichnet, daß, falls von positiven zu negativen Spannungen hin gemessen wird, der grobe Kennlinienverlauf bei etwas größeren Widerstandswerten liegt, als wenn die Messung von negativen zu positiven Spannungen erfolgt. Der Abstand der beiden Hysteresezweige ist maximal bei  $U=0$ . Hier können in extremen Fällen die Tunnelwiderstände um ca. 10 % voneinander abweichen.

Im Laufe der durchgeführten Untersuchungen zeigte sich dann, daß die Größe der Hysterese davon abhängt, welche maximale Spannung bei der Kennlinienmessung am Kontakt angelegen hat. So läßt sich bei einer kleinen Spannungsaussteuerung, wie z.B. bei der Messung der Kennlinienstrukturen erfolgt, in keinem Fall eine Hysterese beobachten. Auch der grobe Kennlinienverlauf symmetrischer Kennlinien weist kaum Hysterese auf. Die Spannungen, die hier maximal angelegt werden, liegen bei ca. 0.5 - 0.7 V. Große Hysteresen, mit Unterschieden in den Tunnelwiderständen bei  $U=0$  von 10 %, findet man bei stark polaritätsabhängigen Kennlinien, an die bei der Messung des groben Kennlinienverlaufs Spannungen von 1.3 V und mehr angelegt werden. Wird hier der Kennlinienverlauf nicht bis zu so hohen Spannungen gemessen, so ist auch für diese Kennlinienform die Hysterese geringer. Ein Beispiel für das hysteretische Verhalten des groben Kennlinienverlaufs wird in Kapitel 6.4 gegeben, wo das Auftreten der Hysterese im Rahmen der Interpretation der experimentellen Ergebnisse diskutiert wird.

In den folgenden Abbildungen sind stets Kennlinien dargestellt, die man erhält, wenn von positiven zu negativen Spannungen gemessen wird.

Die extreme Variation des groben Kennlinienverlaufs während des Alterungsprozesses zeigt an einem Beispiel Abb. 18. Dargestellt ist hier der sofort nach der Präparation gemessene Zustand und der sich einstellende Endzustand für eine auf [111] präparierte Tantal-Probe mit einer Oxidationszeit von ca. 20 min.

Innerhalb einer Zeit von  $t = 29$  min. ändert sich die Kennlinienform des differentiellen Leitwertes von einer Kennlinie (1) mit  $\bar{U} = -10$  mV zu einer stark polaritätsabhängigen Kennlinie (3) mit  $\bar{U} = -650$  mV.

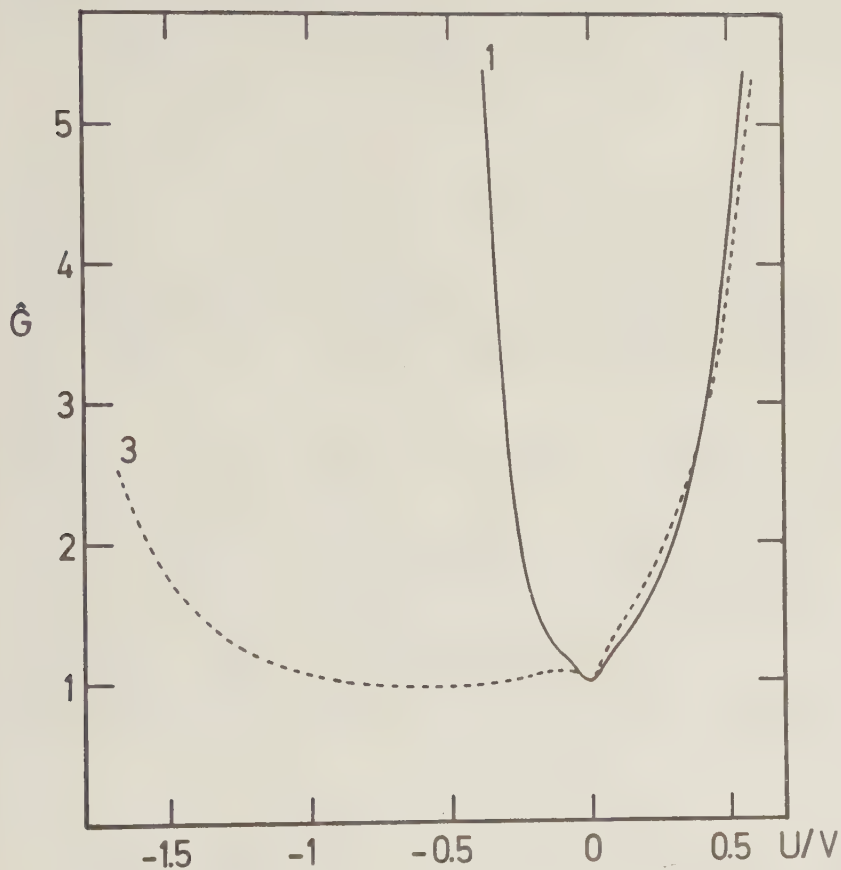


Abb. 18: Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung für eine  $[111]/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ -Probe bei  $T = 77 \text{ K}$ . Kennlinie 1 wurde direkt nach der Präparation gemessen. Kennlinie 3 nach einer Alterungszeit von 29 min.

Durch die Präparation auf definierten Kristallrichtungen erhält man reproduzierbare Kennlinientypen für die Endzustände der Alterung. Abb. 19 zeigt diese Reproduzierbarkeit für Tunnelkontakte auf Tantal, die auf den Kristallrichtungen [110], [111] und [100] präpariert wurden.

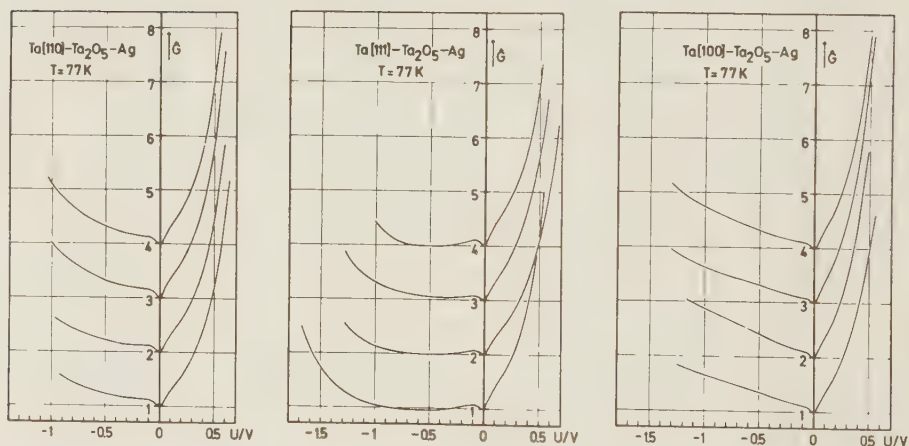


Abb. 19: Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung bei  $T = 77\text{ K}$  für auf Tantal [110], [111] und [100] präparierte Tunnelkontakte. Dargestellt sind Kennlinien, die für die jeweilige Kristallrichtung die größte Polaritätsabhängigkeit zeigen. Die Ordinatenskala ist von Kurve zu Kurve in einem Diagramm jeweils um 1 verschoben.

Während innerhalb einer Kristallrichtung die Reproduzierbarkeit gut ist, unterscheiden sich die Kristallrichtungen untereinander deutlich. Ist für [111] und [110] noch annähernd ein parabelförmiger Verlauf des Leitwertes mit der Spannung zu erkennen, abgesehen vom Verlauf im Bereich der groben Nullpunktsanomalie, so stellt man bei [100] einen deutlichen Knick in der Kennlinie bei  $U = 0$  fest. Hier nimmt für negativ gepolte Tantal-Elektroden der Leitwert nahezu linear mit der Spannung zu.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kristallrichtungen werden auch in der Schnelligkeit sichtbar, mit der sich die Kennlinienasymmetrie entwickelt. Abb. 20a zeigt, wie sich die experimentelle Größe  $\bar{U}$  mit der Zeit sowohl für unterschiedliche Kristallrichtungen als auch für unterschiedliche Oxidationszeiten bei Kontakten mit 2000 Å dicken Silberschichten ändert.

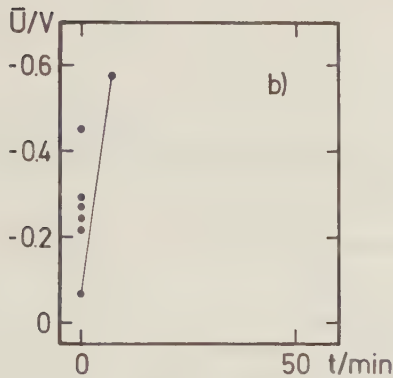
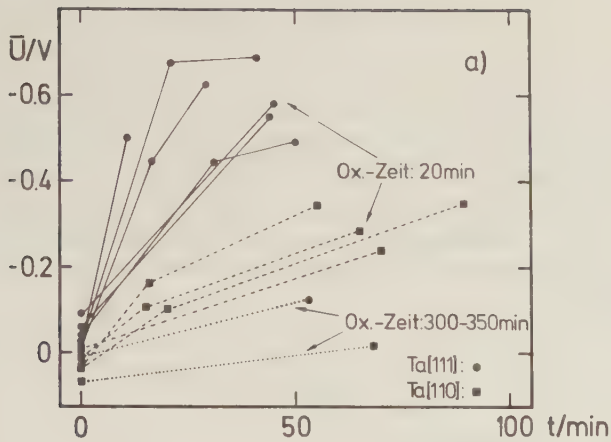
Die Ausprägung von starken Asymmetrien findet man bei Proben mit kurzen Oxidationszeiten (20 min.) wie sie auch für die in Abb. 19 dargestellten Proben gelten. Für [111] stellt man in diesem Fall eine deutlich schnellere Entwicklung fest als für [110]. Da die in Abb. 20 a eingezeichneten Endpunkte auch gleichzeitig die während der Alterung erreichten Maximalwerte für  $\bar{U}$  darstellen, wird weiterhin ersichtlich, daß sich bei Proben auf [111] die größeren Kennlinienasymmetrien entwickeln.

Bei langen Oxidationszeiten (ca. 6 h) entwickeln sich wesentlich geringere Werte von  $\bar{U}$ , wie an typischen Beispielen in Abb. 20 a zu erkennen ist. Die Unterschiede zwischen den Kristallrichtungen sind zwar noch deutlich, werden aber immer geringer.

Einen weiteren Einfluß auf die Entwicklung von asymmetrischen Kennlinien hat die Schichtdicke der Gegenelektrode. In Abb. 20 b sind Ergebnisse für Tantal-Kontakte auf [111] mit Oxidationszeiten von 20 min, jetzt jedoch mit Schichtdicken der Gegenelektrode von ca. 400 Å dargestellt.

Schon bei der ersten Messung ( $t=0$  auf der Zeitskala) zeigen die Kennlinien eine ausgeprägte Polaritätsabhängigkeit. Eine Beobachtung der Alterung war bei diesen Proben praktisch nicht möglich, der Tunnelwiderstand stieg während der Alterung so rasch an, daß, bevor eine zweite Kennlinienmessung erfolgen konnte, der apparativ vorgegebene Meßbereich überschritten wurde.

Die Änderung des Tunnelwiderstandes mit der Alterung für Proben mit 2000 Å dicken Silberschichten läßt sich an einigen Beispielen in Abb. 21 erkennen. Dargestellt ist hier der Zeitbereich von der ersten Messung ( $t=0$ ) bis ca. 250 min. für Tantal-Proben auf [110] und [111]. Beobachtet man die Alterung über den hier dargestellten Bereich weiter, so ist stets ein Anstieg des Tunnelwiderstandes mit der Zeit festzustellen.



**Abb. 20:** Änderung der Größe  $\bar{U}$  mit der Alterungszeit für  $Ta/Ta_2O_5/Ag$ - Tunnelkontakte, die erste Messung erfolgte auf der Zeitskala bei  $t = 0$ . Zur gleichen Probe gehörige Meßpunkte sind hier und in späteren Abbildungen durch Linien verbunden.

- a) Schichtdicke der Gegenelektrode beträgt 2000 Å. Dargestellt ist die Entwicklung von  $\bar{U}$  während der Alterung für Proben mit kurzen als auch mit langen Oxidationszeiten auf [111] und [110].
- b) Schichtdicke der Gegenelektrode beträgt 400 Å. Präparation auf [111].

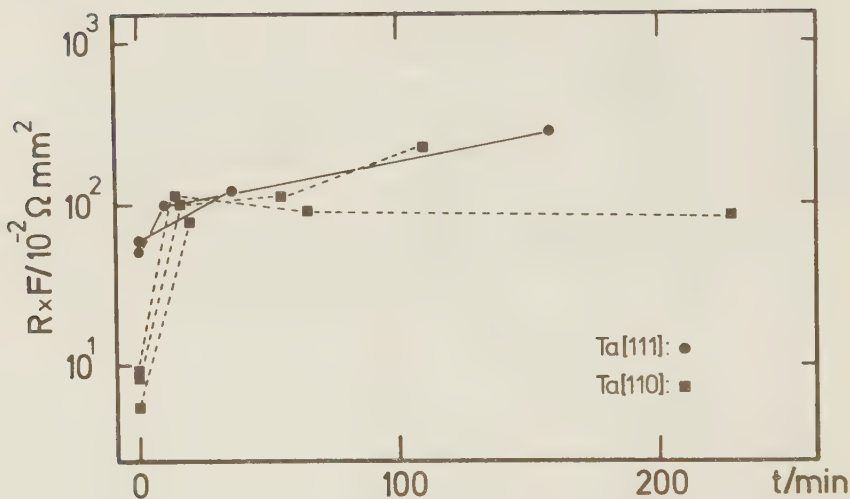


Abb. 21: Änderung von  $R \times F$  (Tunnelwiderstand  $\times$  Tunnelfläche) mit der Alterungszeit für Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Kontakte auf zwei verschiedenen Kristallrichtungen. Die Oxidationszeit betrug 20 min.

Für Proben auf [110] ist der größte Widerstandsanstieg im Bereich bis zu ca. 20 min. zu beobachten, danach steigt der Widerstand nicht mehr so stark an oder kann sogar wieder etwas abnehmen. Bei Proben auf [111] ist im Vergleich der Anstieg des Tunnelwiderstandes besonders im Anfangsbereich nicht so groß.

Abb. 22 zeigt für die Proben aus Abb. 21 die parallele Entwicklung von  $\bar{U}$  und  $R \times F$  mit der Alterung. Diese Darstellung enthält zusätzliche Daten, die für Alterungszeiten größer 250 min. gefunden wurden. Alle dargestellten Kurven werden während der Alterung von rechts unten beginnend durchlaufen.

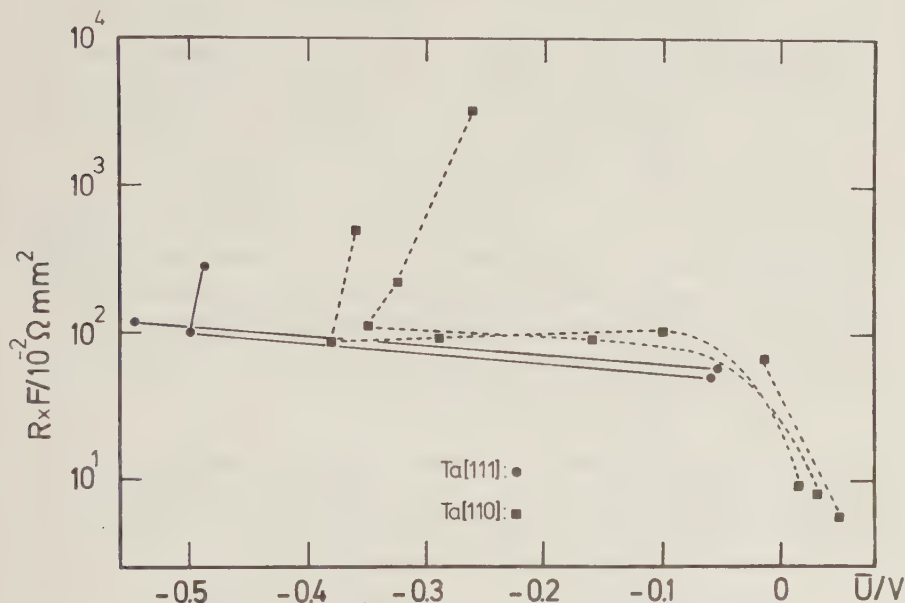


Abb. 22: Änderung von  $\bar{U}$  und  $R \times F$  mit der Alterung für die Proben aus Abb. 21. Die Zustände werden von rechts unten beginnend in der durch die Verbindungslinien gegebenen Reihenfolge durchlaufen.

Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Ausgehend von positiven Werten für  $\bar{U}$  nimmt  $\log(R \times F)$  bis  $\bar{U} = 0$  zu und bleibt für  $\bar{U} < 0$  fast konstant bis zum Maximalwert von  $-\bar{U}$ . An diesem Punkt weist die Leitwert-Spannungskennlinie die größte Asymmetrie auf.

Nachdem dieser Punkt erreicht wurde, steigt  $\log(R \times F)$  wieder an, wobei die Kennlinienasymmetrie etwas geringer wird. Dabei sind positive  $\bar{U}$ -Werte und der damit verbundene erste Anstieg für [110], kaum dagegen für [111] beobachtbar, was auch dem beschriebenen Unterschied in Abb. 21 für kleine Zeiten entspricht.

Niob-Tunneldioden konnten nicht mit so kurzen Oxidationszeiten hergestellt werden wie Tantal-Dioden. Um noch meßbare Tunnelwiderstände bei der gegebenen Größe des Tunnelfensters zu erhalten, waren Oxidationszeiten von mindestens einer Stunde notwendig.

Für den groben Verlauf des Leitwertes als Funktion der Spannung lassen sich wie beim Tantal Unterschiede zwischen den einzelnen Kristallrichtungen feststellen. Abb. 23 zeigt eine Auswahl der von vier Niobproben während der Alterung durchlaufenen Kennlinienspektren. Die Zahlen an den Kennlinienästen geben den jeweiligen Alterungszustand an.

In Abb. 23 ist für jede Probe eine Kennlinie eines Anfangszustandes, des Zustandes mit größter Kennlinienasymmetrie und des letzten beobachteten Zustandes vorgestellt.

Bei Kontakten auf [110] entwickelt sich ähnlich wie beim Tantal eine geringere Polaritätsabhängigkeit im Vergleich mit auf [111] präparierten Kontakten. Weiterhin wird für beide Kristallrichtungen die Abnahme der Asymmetrie nach Erreichen eines Maximalwertes für  $U$  gefunden (vergl. Abb. 22 für Tantal).

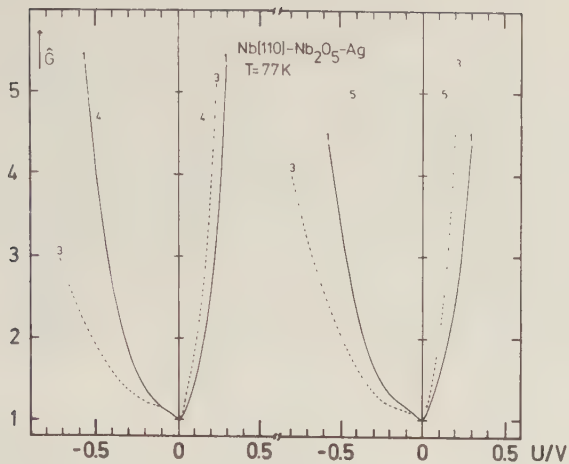


Abb. 23a)

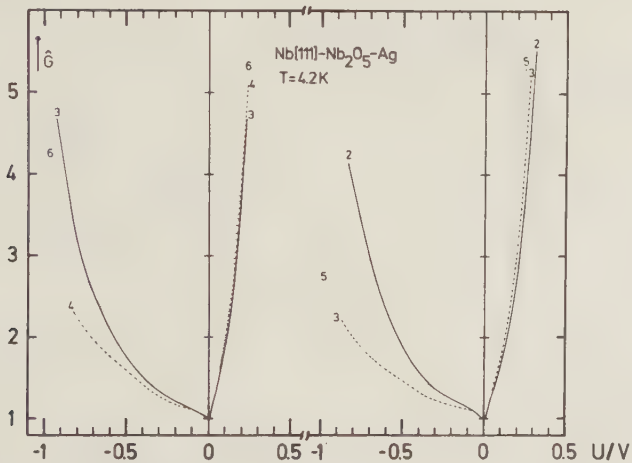


Abb. 23b)

Abb. 23: Normierter differentieller Leitwert als Funktion der Spannung für Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Kontakte.

a)  $T = 77\text{ K}$ , Präparation auf [110]

b)  $T = 4.2\text{ K}$ , Präparation auf [111]

Die zeitliche Entwicklung der Größe  $\bar{U}$  für Niob ist in Abb. 24 dargestellt. Grundsätzlich läßt sich hier wie auch beim Tantal eine schwächere Ausprägung der Asymmetrie für lange Oxidationszeiten (7-24 h) feststellen. Die für Tantal bei einheitlichen Oxidationszeiten von 20 min. deutlich sichtbaren Unterschiede zwischen [111] und [110] sind auch in der Tendenz für Niobproben, deren Oxidationszeit zwischen 1 und 3 h lag, sichtbar. Diese Unterschiede verschwinden mit dem Anstieg der Oxidationszeit.

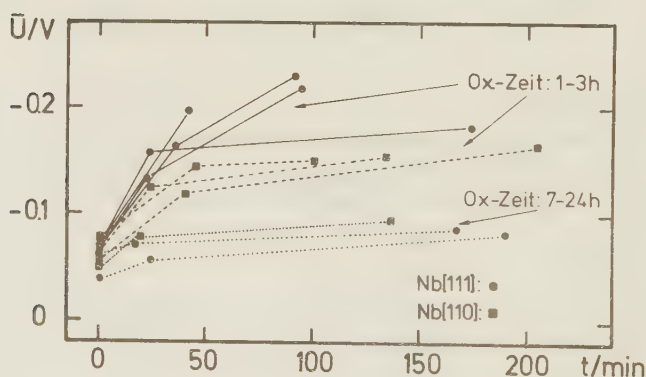


Abb. 24: Änderung von  $\bar{U}$  mit der Alterungszeit für Nb/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ag-Tunneldioden.

Die gleichzeitige Variation von  $\bar{U}$  und  $R \times F$  für Niob ist aus Abb. 25 für Kontakte auf [110] und [111] zu entnehmen.

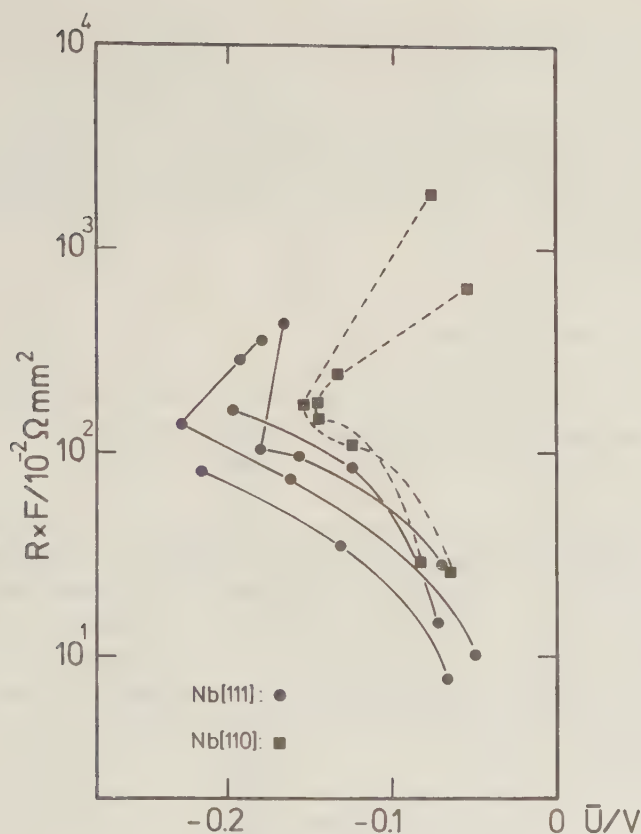


Abb. 25: Parallele Entwicklung von  $\bar{U}$  und  $R \times F$  (Tunnelwiderstand  $\times$  Tunnelfläche) für Niobproben auf [110] und [111]. Die Zustände werden von rechts unten beginnend in der durch die Verbindungs-  
linien gegebenen Reihenfolge durchlaufen.

Beim Vergleich mit den Tantalergebnissen aus Abb.22 sind die unterschiedlichen Oxidationszeiten zu beachten, die Ergebnisse zeigen jedoch in beiden Fällen das gleiche qualitative Verhalten. Der Tunnelwiderstand nimmt im Laufe der Alterung zu, während  $\bar{U}$

einen Maximalwert durchläuft.

Neben grobem Kennlinienverlauf und Tunnelwiderstand liefert die Messung von Kennlinienstrukturen weitere wichtige Zusatzinformationen. Über die Ergebnisse solcher Messungen wird im folgenden Abschnitt berichtet.

### 5.2.2 Kennlinienstrukturen

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden auch die in Kapitel 3 vorgestellten Kennlinienstrukturen gemessen und ihre Variationen im Laufe der Alterung verfolgt.

Beim Niob findet man mit zunehmender Alterung eine deutliche Schwächung der Intensität der Phononenstrukturen. Als Beispiel zeigt Abb. 26 die auf die BCS-Zustandsdichte normierte Tunnelzustandsdichte für einen auf [111] präparierten Kontakt im frischen und gealterten Zustand. Die Tunnelzustandsdichte erhält man aus der Messung des Leitwertes für den normalleitenden (n) und supraleitenden (s) Zustand:

$$N_T(E) = \frac{\left[ \frac{dI}{dU} \right]_s}{\left[ \frac{dI}{dU} \right]_n}$$

Die BCS-Zustandsdichte ist gegeben durch:

$$N_T^{BCS}(E) = \frac{E}{[E^2 - \Delta_0^2]^{1/2}}$$

$$E = eU, \text{ Niob: } \Delta_0 = 1.5 \text{ meV}$$

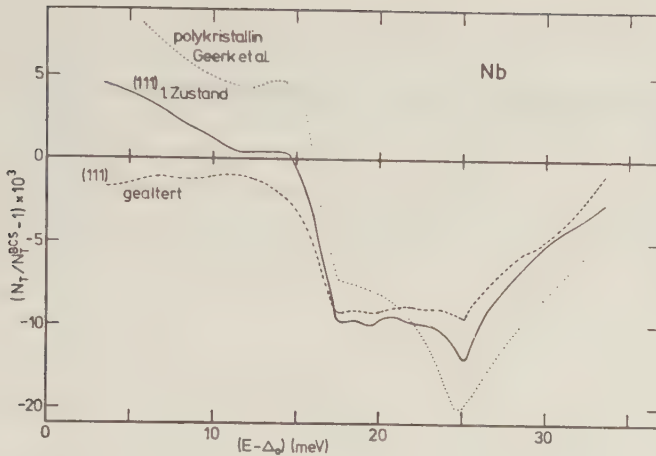


Abb. 26: Auf BCS-Zustandsdichte normierte Tunnelzustandsdichte für einen auf [111] präparierten Niobkontakt im frischen und gealterten Zustand. Zum Vergleich ist ein als ideal anzusehendes Ergebnis von Geerk u.a. [8] mit eingezeichnet.

Im gealterten Zustand findet man eine Verschiebung der Kurve im Bereich niedriger Energien nach unten, sowie in der Amplitude reduzierte Strukturen, insbesondere bei der Energie des longitudinalen Phonons. Als Ergänzung dieses Befundes wurde für Niobproben die Intensität der longitudinalen Phononenstruktur nach einem in [31] beschriebenen Verfahren ausgewertet. In Abb. 27 ist die Stärke der Struktur für eine Anzahl von Proben über einer Zeitskala aufgetragen, die sowohl für die Oxidationszeit als auch für die Alterungszeit gilt. Für Einzelmeßpunkte oder Anfangspunkte stellt die Zeitskala die Oxidationszeit dar, für verbundene Meßpunkte ist sie ein Maß für die Alterungszeit.

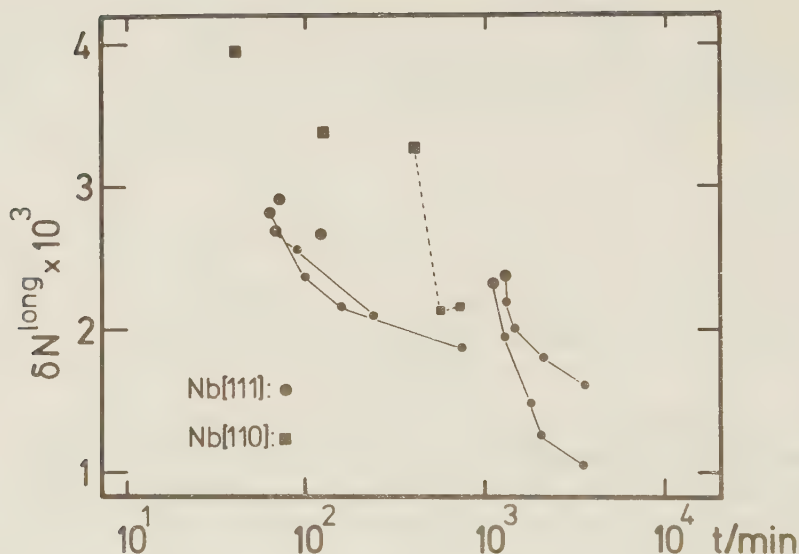


Abb. 27: Nach [31] bestimmte Intensität der longitudinalen Phononenstruktur bei  $T = 1.6$  K für Niobproben auf [110] und [111], dargestellt ist die Variation sowohl mit der Oxidations- als auch mit der Alterungszeit.

Abb. 27 liefert drei klare Ergebnisse. Zunächst ist beim Vergleich von Proben auf unterschiedlichen Kristallrichtungen die longitudinale Phononenstruktur für [110] stärker ausgeprägt als für [111]. Ferner nimmt mit zunehmender Oxidationszeit die Stärke für beide Richtungen ab. Schließlich wird eine viel steilere Abnahme mit der Zeit für die Alterung (verbundene Meßpunkte) beobachtet, und zwar insbesondere für die ersten Stadien der Alterung, d.h. während der Entwicklung stark negativer  $\bar{U}$ -Werte.

Die experimentellen Befunde für Tantal zeigen keine systematischen Änderungen der Stärke der Phononenstrukturen.

Vielmehr lässt sich beim Tantal eine Variation der groben Nullpunktsanomalie mit der Alterung beobachten. Während bei Niob diese Anomalie an allen im Rahmen dieser Arbeit präparierten Tunnelnioden auftritt, prägt sich bei vielen Tantalproben das Leitwertminimum überhaupt erst im Laufe der Alterung aus, ist also bei den ersten Messungen nicht vorhanden. Dies wurde besonders häufig bei Proben mit langen Oxidationszeiten beobachtet. Abb. 28 zeigt die beobachtete Ausbildung der Anomalie für eine Tantalprobe.

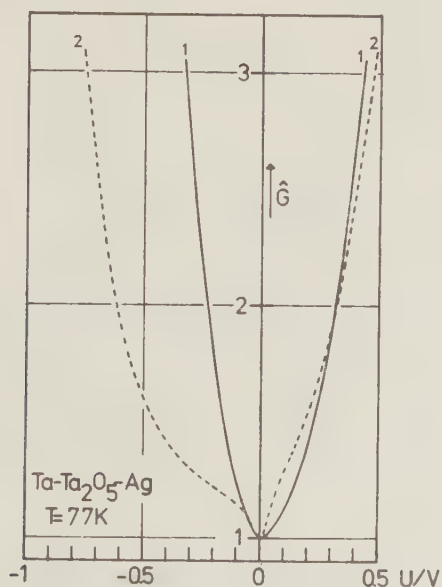


Abb. 28: Ausprägung der Nullpunktsanomalie während der Alterung für Tantal. Kennlinie 1 wurde direkt nach der Präparation gemessen, Kennlinie 2 stellt einen gealterten Zustand dar.

Neben den Phononenstrukturen und der groben Nullpunktsanomalie wurde auch das in Abschnitt 4 als feine Nullpunktsanomalie bezeichnete Leitwertmaximum untersucht. Am Beispiel einer Tantalprobe wird in Abb. 29 gezeigt, wie mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion ein quantitatives Maß ZBA (= zero bias anomaly) für diese Anomalie ermittelt wird.

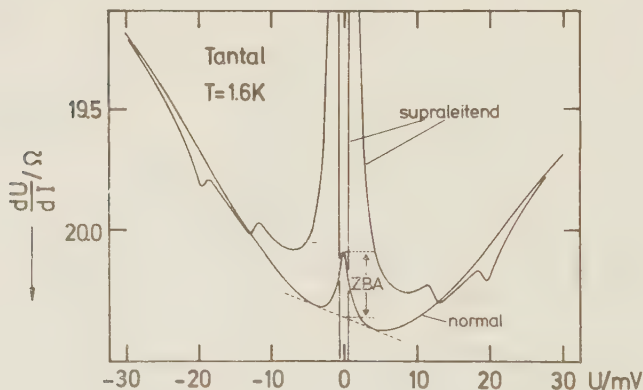


Abb. 29: Differentieller Leitwert als Funktion der Spannung für einen  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ -Kontakt, gezeigt wird, wie mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion die Größe des Leitwertmaximums bei  $U = 0$  für normalleitende Elektrode bestimmt wird.

Die Größe ZBA wird in den folgenden Darstellungen in Prozent des Leitwertes bei  $U = 0$  angegeben, wobei letzterer als Schnittpunkt der gestrichelten Tangente in Abb. 29 mit der Ordinatenachse bestimmt wird.

Die Intensität dieser Struktur bei Messungen gleich nach der Präparation hängt sowohl für Tantal als auch für Niob von der Oxidationszeit der Einkristalle an Luft ab. Bei längeren Oxidationszeiten lassen sich größere Werte von ZBA messen, wie

Abb. 30 a+b zeigt.

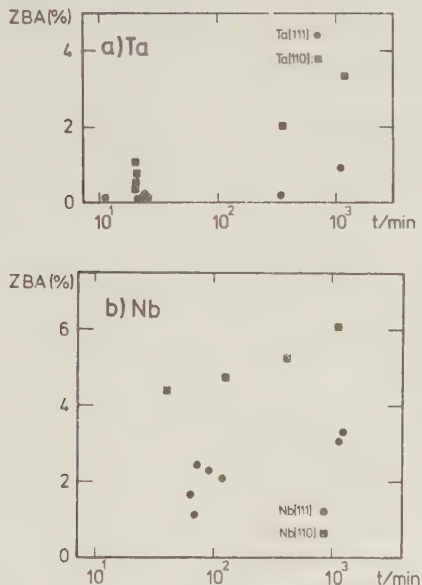


Abb. 30: Intensität der feinen Nullpunktsanomalie bei der ersten Messung als Funktion der Oxidationszeit für Proben auf [110] und [111] bei  $T = 1.6$  K. Die Supraleitung wurde mit einem Magnetfeld von  $H = 4 \frac{KA}{cm}$  unterdrückt.

a) für Tantal

b) für Niob

Weiterhin ist Abb. 30 zu entnehmen, daß sich in beiden Fällen für [110] diese Anomalie stärker ausbildet als für [111]. Vergleicht man zwischen den beiden Ausgangsmaterialien, so findet man für Niob stets stärkere Strukturen als für Tantal.

Unterschiede liegen auch für das grundsätzliche Verhalten während der Alterung vor. Beim Niob läßt sich keine Änderung der feinen

Nullpunktsanomalie im Laufe der Alterung feststellen, ihre Größe bleibt nahezu konstant. Für Tantal nimmt die ZBA mit der Ausbildung einer Kennlinienasymmetrie ab.

In Abb. 31 ist dieser Befund, über den schon ausführlich in einer früheren Arbeit [45] berichtet wurde, an einem Beispiel kurz dargestellt.

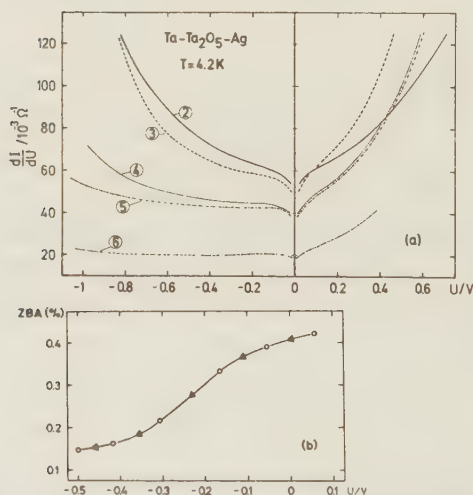


Abb. 31: Abnahme der feinen Nullpunktsanomalie während der Alterung für Tantal

a) beobachtete Änderung der Leitwert-Spannungskennlinie, die Zahlen an den Kennlinienästen geben den Alterungszustand an

b) Abnahme von ZBA mit der Größe  $\bar{U}$ , die aus a) für die jeweilige Kennlinie ermittelt wurde.

## 6. Auswertung und Diskussion

Die Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse liefert den folgenden Hauptbefund für die durchgeführten Untersuchungen. Für den Hintergrundleitwert als Funktion der Spannung findet man bei plasmaoxidierten Kontakten einheitlich symmetrische zeitlich stabile Kennlinien. Im Gegensatz dazu ändern sich während eines Alterungsprozesses die Kennlinien der an Luft oxidierten Kontakte, es bilden sich stark polaritätsabhängige Kennlinien aus. Die Entwicklung solcher Kennlinienasymmetrie hängt u.a. von der Oxidationszeit ab, je kürzer die Oxidationszeit ist, desto stärker ist die entwickelte Polaritätsabhängigkeit. Für Proben auf unterschiedlichen Kristalloberflächen wird zusätzlich beobachtet, daß die spezielle Form der Kennlinien von der kristallographischen Orientierung abhängt. Dieses Verhalten läßt sich sowohl für Niob als auch für Tantal beobachten.

Ein unterschiedliches Verhalten zeigt die Untersuchung von Kennlinienstrukturen. Im Laufe der Alterung erfolgt eine Schwächung der Phononenstrukturen für Niob, während dies für Tantal nicht festgestellt werden kann. Hingegen bildet sich bei Tantal die grobe Nullpunktsanomalie während der Alterung aus, und die Intensität der feinen Nullpunktsanomalie nimmt ab.

### 6.1 Änderung des Hintergrundleitwertes mit der Alterung

Die Diskussion in den Abschnitten 6.1.1 bis 6.1.4 bezieht sich auf Kontakte mit kurzen Oxidationszeiten, deren Gegenelektrode unter guten Vakuumbedingungen aufgedampft wurde. Kontakte, die unter anderen Bedingungen präpariert wurden, werden in 6.1.5 diskutiert.

### 6.1.1 Grundsätzliche Mechanismen

Wie in 2.3 diskutiert, führt eine Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  über der Oxidschicht zu polaritätsabhängigen Leitwert-Spannungskennlinien.

Erste qualitative Aussagen bezüglich Stabilität und Ausbildung einer Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  liefert der Vergleich zwischen plasmaoxidierten und luftoxidierten Kontakten. Wie die in der Arbeit von A. Hahn, dem Autor und H. Ekrut [46] durchgeführte Untersuchung zeigt, zeichnen sich plasmaoxidierte Proben durch größere Oxidschichtdicken als an der Luft oxidierte Proben bei gleichzeitig kleinerer mittlerer Schwellenhöhe  $\phi_1 + \Delta\phi/2$  aus. Eine Ergänzung hierzu stellt die Beobachtung dar, daß sich stark asymmetrische Kennlinien nur bei Proben mit kurzen Oxidationszeiten entwickeln. Stabilität und Ausbildung von  $\Delta\phi$  hängen somit von der Oxidschichtdicke ab. Im Gegensatz zu dicken Oxidschichten, die ein stabiles Verhalten zeigen, findet man die Ausbildung von großen Werten für  $\Delta\phi$  nur bei dünnen Oxidschichten, die sich als instabil erweisen, so daß Veränderungen der Kontakteigenschaften stattfinden.

Ein  $\Delta\phi$  von 2 eV, wie es für stark asymmetrische Kennlinien gefunden wird [27], kann nicht durch die Differenz der Austrittsarbeiten der Metallelektroden verstanden werden, da die Austrittsarbeiten für Tantal, Niob und Silber im Bereich 4.0 bis 5.0 eV liegen (vergl. auch 2.2). Aus diesem Grunde sind die gefundenen Werte für  $\Delta\phi$  nur durch zusätzliche Raumladungen in der Barriere zu verstehen.

Wie aus dem Modell für die Bildung dünner Oxidschichten nach Cabrera-Mott [15] ersichtlich ist, liegt bei der Oxidation über der Oxidbarriere eine Potentialdifferenz  $\Delta\phi$ , die durch ionisierten Sauerstoff erzeugt wird und die Größenordnung 1-2 eV hat.

Die Analyse der stark asymmetrischen Leitwert-Spannungskennlinien

liefert ein  $\Delta\phi$  von der gleichen Größenordnung. Auch das Vorzeichen der beobachteten Asymmetrie entspricht einer negativen Raumladung oder Flächenladung auf der äußeren, silbernahen Seite des Oxids [\*] und einer positiven Aufladung der Tantal- bzw. Niobseiten. Die Größe der Flächenladungsdichte, die zur Erzeugung einer solchen Potentialdifferenz notwendig ist, läßt sich nach:

$$\tau = \epsilon \frac{\Delta\phi}{ed}$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon = 20 \epsilon_0$  und einer Oxidschichtdicke von  $d = 20 \text{ \AA}$  zu  $\tau = 10^{14} \text{ e/cm}^2$  abschätzen. Dies entspricht einer sechstel Monolage von Sauerstoff. Das heißt, geringere Mengen von chemisorbiertem Sauerstoff in der Oxidoberfläche führen schon zu der beobachteten Größe der Kennlinienasymmetrie. Messungen der Tunnelkennlinien direkt nach der Präparation weisen jedoch nicht auf eine solche Potentialdifferenz hin, vielmehr schließt man aus den höchstens schwach asymmetrischen Kennlinien auf  $\Delta\phi \approx 0$ , oder gar, für die Ta[110]-Kontakte von Abb. 22, auf eine schwach positive Ladung der Silberseiten des Oxids. Nach dem Aufdampfen der Gegenelektrode  $\Delta\phi \approx 0$  zu finden, ist nicht erstaunlich, da eine im Bereich eines Zehntels einer Monolage liegende Sauerstoffionenladung das Aufdampfen kaum überleben dürfte. Man kann sich vielmehr vorstellen, daß diese geringe Sauerstoffmenge zur Bildung einer geringen Menge Silberoxid verbraucht und die Anionenladungen damit durch Kationenladungen kompensiert werden.

Aus dem beobachteten Alterungsverhalten müssen wir schließen, daß die Oxid-Silber-Grenzfläche trotz der Abdeckung durch die Silberschicht von nachgeliefertem Sauerstoff erreicht wird, der durch

[\*] An dieser Stelle soll noch einmal auf die Vorzeichenvereinbarung für die verschiedenen Größen hingewiesen werden. Eine negative Aufladung der Silberseite gegenüber der Tantalseite hat folgende Vorzeichen zur Folge:  $\Delta\phi > 0$ ,  $\bar{U} < 0$  und  $V_M < 0$ .

Elektronenübergang von der Tantalseite des Oxids chemisorbiert wird, wobei sich das Mottpotential erneut aufbaut. Dies ist nach Literaturergebnissen, die an anderen Kontaktsystemen gefunden wurden, nicht verwunderlich.

So berichten eine Reihe von Autoren über Änderungen der I-U-Kennlinie an MS bzw. MOS-Strukturen durch Lagerung an Luft bzw. Sauerstoff [47-50]. Werden nach der Herstellung der Kontakte im Vakuum nichtsperrende symmetrische I-U-Kennlinien gemessen, so entwickelten sich erst durch den Kontakt mit Luft oder Sauerstoff sperrende I-U-Kennlinien.

Popon und Siffert [49] weisen an Schottky-Strukturen (Au/n-Si) nach, daß diese Änderungen durch den Anstieg der Sauerstoffionenkonzentration an der Grenzfläche Gold-Silizium hervorgerufen werden. Nach der Herstellung der Dioden diffundiert Sauerstoff durch die Gegenelektrode und führt auch die Erhöhung der Sauerstoffionenkonzentration an der Grenzschicht zu einem Anstieg der Barriere des Schottky-Kontaktes.

Erfolgt der Antransport von Sauerstoff durch die Gegenelektrode, so erwartet man, daß der zeitliche Anstieg der Ladungsdichte von der Dicke der Silberschicht abhängt. Unter sonst gleichen Voraussetzungen müßten dann Tunnelkontakte mit dünnen Silberelektroden schon viel früher asymmetrische Kennlinien aufweisen als Kontakte mit dicken Silberschichten. Wie die in Abb.20 dargestellten Ergebnisse zeigen, bestätigt das experimentelle Material voll diese Erwartung.

Somit kann die Chemisorption von Sauerstoff, der per Diffusion die Grenzschicht Oxid-Silber erreicht, als Ursache für die Ladungsänderung in dieser Grenzschicht angesehen werden.

### 6.1.2 Barrierenparameter

Mit Hilfe des in 2.3 beschriebenen Modells wurden die während der Alterung gemessenen Leitwert-Spannungskennlinien ausgewertet und die Barrierenparameter bestimmt. Die Größe  $L\bar{\kappa}(0,0)$  wurde hierzu aus dem gemessenen Tunnelwiderstand bei  $U = 0$  gewonnen. Die Bestimmung der Parameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  erfolgte durch Anpassung berechneter Kennlinien an die experimentellen Kennlinien nach einem von Ekrut [58] entwickelten Verfahren, das im folgenden erläutert werden soll.

Zunächst müssen zwei Besonderheiten der gemessenen Kennlinien beschrieben und an Beispielen vorgestellt werden, welche für diese Parameteranpassung eine gewisse Schwierigkeit darstellten. Beide Besonderheiten betreffen den Fall stark asymmetrischer Kennlinien, wie sie in den Endstadien der Alterung häufig beobachtet wurden. Wir kennzeichnen sie durch die Stichworte "Abweichungen von der Parabelform [\*]" und "begrenzter Spannungsbereich" und erläutern sie wie folgt:

Abweichungen von der Parabelform: Bei stark asymmetrischen Kennlinien beobachtet man bei kleinen bis mittleren negativen Spannungen stets eine je nach Kristallrichtung unterschiedlich starke Abweichung von dem nach dem Zwei-Band-Modell zu erwartenden Verhalten. Die experimentelle Kennlinie liegt hierbei in jedem Fall zu hoch und weist gleichzeitig eine zu geringe Krümmung, in manchen Fällen sogar einen linearen Verlauf auf (vergl. Abb. 19). Die Darstellung in Abb. 11 läßt dieses abweichende Verhalten, auf das schon Ekrut [14] hinweist, besonders deutlich erkennen. Ausführlich wird dieser Zusatzbeitrag zum Leitwert in Kapitel 6.3

[\*] : Das Wort "Parabelform" ist hier wie an allen anderen Stellen im Sinne einer nicht sehr präzisen, aber anschaulichen Beschreibung der allgemeinen Form gemeint, die die nach dem Zwei-Band-Modell berechneten  $\hat{G}(U)$ -Kennlinien aufweisen. Es sollte nicht dahingehend mißverstanden werden, daß  $G(U)$  ein Polynom zweiten Grades ist.

diskutiert. Für die Anpassung des Zwei-Band-Modells folgt die Konsequenz, daß dieser Teil der experimentellen Kennlinie unberücksichtigt bleiben muß.

Begrenzter Spannungsbereich: Spannungen oberhalb von ca. 1.3 bis 1.5 V führten in vielen Fällen zur Zerstörung der Tunnelkontakte und mußten daher für die Serienmessungen vermieden werden. Bei stark asymmetrischen Kennlinien führte das häufig dazu, daß auf dem negativen Kennlinienast der starke Wiederanstieg des Leitwertes  $\hat{G}$ , wie er für das Zwei-Band-Modell typisch ist, nicht mehr erfaßt werden konnte, da er ebenfalls oberhalb von ca. 1.3 bis 1.5 V lag. Einige Beispiele hierzu liefert Abb. 19, während Abb. 11 ein Beispiel zeigt, in dem auf dem negativen Kennlinienast noch hohe  $\hat{G}$  - Werte erzielt werden.

Während in Abb. 11 für die Anpassung des theoretischen an den experimentellen  $\hat{G}(U)$ -Verlauf auch auf dem negativen Kennlinienast und auch bei Vermeidung des vorher angesprochenen Bereichs mittlerer Spannungswerte ein großer Variationsbereich von  $\hat{G}$  zur Verfügung steht, ist das in vielen anderen Fällen nicht mehr gegeben. Vielmehr ist es hier erforderlich, die Anpassung in einem Bereich relativ schwacher Variation der experimentellen  $\hat{G}(U)$ -Kurve vorzunehmen (vergl. Abb. 32). Hierbei stellt ein besonderes Problem dar, daß, auch wenn die Anpassung bei möglichst hohen negativen Spannungen erfolgt, nicht sichergestellt ist, daß der den Bereich mittlerer negativer Spannungen beherrschende Zusatzleitwert im Anpassungsbereich vollständig abgeklungen ist. Diese verbleibende Unsicherheit ist dagegen irrelevant in den Fällen, wie in Abb. 11 dargestellt, da hier die mögliche Unsicherheit eines verbleibenden additiven Störbeitrages zum Leitwert vernachlässigbar ist gegenüber dem drastischen Anstieg des Leitwertes, wie ihn das Zwei-Band-Modell liefert und das Experiment zeigt.

Um in den Fällen, in denen der Steilanstieg des Leitwertes bei

stark negativen Spannungen nicht weit verfolgt werden konnte, die Möglichkeit eines verbleibenden additiven Störbeitrages zu berücksichtigen, wurde in diesem Bereich hoher negativer Spannungen die experimentelle Kurve durch die theoretische Kurve bis auf eine additive Konstante bestmöglich wiedergegeben. Diesem Verfahren, welches später noch etwas ausführlich beschrieben wird, liegt die Vorstellung zugrunde, daß der additive Störbeitrag mit der Spannung höchstens schwach variiert im Vergleich mit dem, selbst in diesen ungünstigen Fällen doch noch wesentlich stärker ansteigenden durch das Zwei-Band-Modell beschriebenen Hauptbeitrag. Beispiele für die aus diesem Verfahren resultierenden theoretischen mit angepaßten Parametern berechneten Kurven zusammen mit den zugehörigen experimentellen Kurven zeigen die Abbildungen 11 und 32.

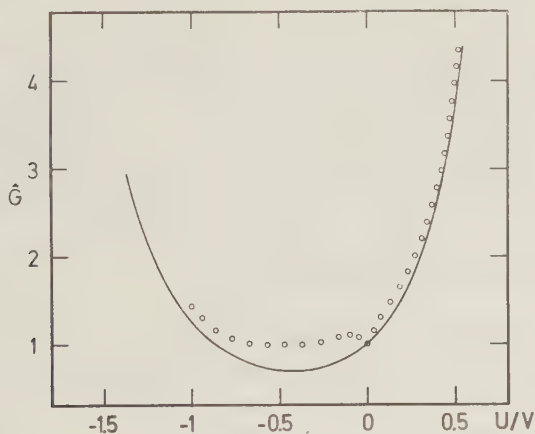


Abb. 32: Experimentelle  $\hat{G}$  -Kennlinie für eine Probe auf [111] bei  $T = 4.2$  K und die zugehörige berechnete Kennlinie. Die Kreise kennzeichnen den experimentellen Befund. Die Barrierenparameter wurden nach dem im Text beschriebenen Verfahren bestimmt.

Modellparameter:  $2E_0 = 4.5$  eV,  $L\bar{\kappa}(0,0) = 9.15$ ,  $\phi_1 = 0.67$  eV  
 $\Delta\phi_0 = 2.10$  eV

Aus den numerischen Analysen einer Vielzahl von Kennlinien ergab sich, daß die aus den genannten Gründen resultierenden Unsicherheiten der durch die Anpassung gewonnenen Parameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  relativ gering, nämlich wenige Prozent waren. Zu dieser Bewertung führte insbesondere auch die Analyse der Fälle, in denen auch der negative Kennlinienast bis zu hohen  $\hat{G}$  - Werten verfolgt und damit die Unsicherheit der Anpassung stark reduziert werden konnte. Ein Beispiel hierzu wird an späterer Stelle in Abb. 33 vorgestellt. Der positive Kennlinienast konnte stets sehr gut durch das Modell wiedergegeben werden. Die vorstehende Diskussion der in manchen Fällen auftretenden Problematik des negativen Astes sollte auch nicht die Tatsache verdecken, daß die Kennlinie insbesondere im groben Gesamtverlauf, aber auch in den Feinheiten des Anstiegs bei positiven und bei stark negativen Spannungen sehr gut durch das Zwei-Parameter-Modell ( $\phi_1$ ,  $\Delta\phi$ ) wiedergegeben wird.

Im einzelnen wurden für die Parameteranpassung fünf experimentelle  $\hat{G}_{\text{exp}}$ , U-Wertepaare auf dem positiven Kennlinienast, die oberhalb von ca. 100 - 150 mV den gemessenen Variationsbereich des Leitwertes besonders bei hohen Spannungen wiedergeben, und vier  $\hat{G}_{\text{exp}}$ , U-Wertepaare bei hohen negativen Spannungen ausgewählt. Die Parameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  wurden nun so bestimmt, daß eine Bewertungsgröße für die Abweichung zwischen experimenteller und theoretischer Kennlinie  $\hat{G}_{\text{rechner}}(U)$ , nämlich

$$Q = q_{\text{pos}} + q_{\text{neg}}$$

minimal wird. Die Größen  $q_{\text{pos}}$  und  $q_{\text{neg}}$  beziehen sich auf den positiven und negativen Kennlinienast und sind jeweils definiert durch:

$$q = \frac{1}{n} \sum_n |\overline{\Delta G} - [\hat{G}_{\text{exp}}(U_n) - \hat{G}_{\text{rechner}}(U_n)]|$$

mit

$$\overline{\Delta G} = \frac{1}{n} \sum_n |\hat{G}_{\text{exp}}(U_n) - \hat{G}_{\text{rechner}}(U_n)|$$

wobei n für den positiven Ast über fünf und für den negativen Ast über vier Werte läuft.

Die Optimierung der Parameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  nach dem angegebenen Bewertungskriterium erfolgte nach einem Verfahren von H.G. Jacob [59] zur Ermittlung eines lokalen Optimums einer beschränkten multivariablen Gütefunktion.

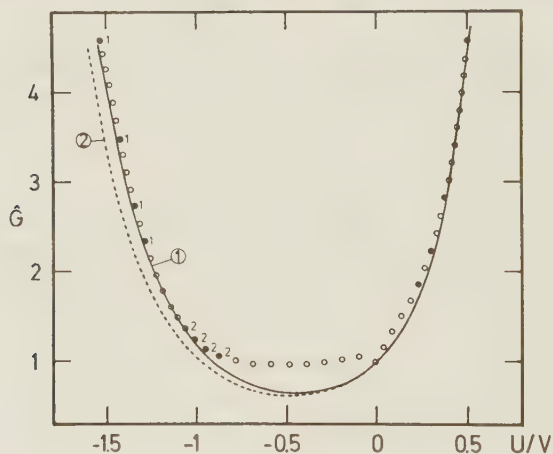
Wie die oben gegebene Beschreibung zeigt, wurde auch auf dem positiven Kennlinienast durch die Optimierungsforderung eine Parallelverschiebung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve zugelassen. Effektiv ergaben sich aber jeweils nur sehr geringe, im Rahmen der Unsicherheit der experimentellen Kurve liegende Verschiebungen.

Wie sich für das Bestimmungsverfahren die Vorgabe unterschiedlicher experimenteller  $\hat{G}$  - Werte bei negativen Spannungen auf die Größe von  $\Delta\phi$  und  $\phi_1$  auswirkt, soll an zwei Beispielen in Abb. 33 gezeigt werden. Dargestellt ist hier die gleiche Probe wie in Abb. 11. Durch schwarze Kreise sind in dieser Abbildung die ausgewählten Meßpunkte gekennzeichnet. Vorgegeben wurden jeweils neun Meßpunkte, von denen für jede Anpassung die fünf Werte bei positiven Spannungen beibehalten wurden. Betrachtet man den negativen Spannungsbereich, so stellt bei der Vorgabe der mit 1 gekennzeichneten hohen  $\hat{G}$  - Werte Kennlinie 1 die beste Lösung dar. Kennlinie 2 erhält man, wenn die mit 2 gekennzeichneten niedrigen  $\hat{G}$  - Werte für die Kennlinienanpassung vorgegeben werden.

Die durch die Vorgabe unterschiedlicher Anpassungsbereiche für die Kennlinie aus Abb. 33 gewonnenen  $\Delta\phi$  -Werte unterscheiden sich um ca. 4% sowie die  $\phi_1$  -Werte um ca. 2%. Damit können im Rahmen dieser Fehler auch für Kennlinien, die bei negativen Spannungen nicht bis zu hohen  $\hat{G}$  - Werten gemessen wurden, die Barrierenparameter bestimmt werden.

Mit dem vorgestellten Verfahren wurden die Kennlinien aller Proben ausgewertet. Als ein wesentliches Ergebnis stellte sich dabei heraus, und zwar entgegen einer ursprünglichen Erwartung, daß sich zwischen den verschiedenen Kristallrichtungen keine systematischen

Unterschiede im Verlauf der Barrierenparameter  $\phi_1$ ,  $\Delta\phi$  und  $L\kappa_M$  mit der Alterung ergaben. Die in den Abbildungen 19, 20 und 22 offenbar werdenden Unterschiede zwischen den kristallographischen Richtungen sind praktisch ausschließlich durch unterschiedlich starke Abweichungen im Bereich kleiner und mittlerer negativer Spannungen bedingt, wie sie schon unter dem Stichwort "Abweichungen von der Parabelform" angesprochen wurden, und betreffen nicht die Barrierenparameter. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 6.3 ausführlich behandelt. Hier werden zunächst die für die verschiedenen Kristallrichtungen einheitlichen Ergebnisse diskutiert.



**Abb. 33:** Experimentelle  $\hat{G}$  - Kennlinie für eine Probe auf [111] bei  $T = 77$  K sowie zwei durch Anpassung gewonnene Kennlinien, für die unterschiedliche Anpassungsbereiche vorgegeben wurden (siehe Text). Die Kreise kennzeichnen den experimentellen Befund.

Modellparameter:  $2 E_O = 4.5$  eV,  $L\bar{\kappa}(0,0) = 9.70$

Kennlinie 1:  $\phi_1 = 0.61$  eV,  $\Delta\phi = 2.23$  eV

Kennlinie 2:  $\phi_1 = 0.60$  eV,  $\Delta\phi = 2.32$  eV

Es zeigte sich, daß während der Alterung nicht nur  $\Delta\phi$ , wie aus der Kennlinienasymmetrie leicht zu erkennen ist, sich ändert, sondern auch  $\phi_1$  in systematischer Weise mit  $\Delta\phi$  variiert. In Abb. 34 ist dieses Verhalten für alle Tantalproben in allen Alterungszuständen dargestellt.

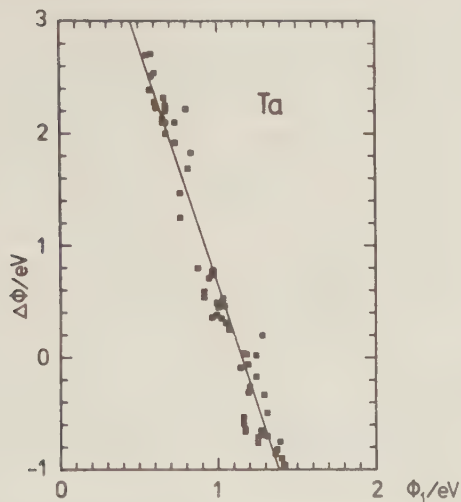


Abb. 34: Aus Anpassung mit dem Zweiband-Modell gewonnene Parameter  $\Phi_1$  und  $\Delta\Phi$  für die Gesamtheit der Tantalproben in allen Alterungszuständen. Die im Diagramm unten liegenden Punkte gehören zu den "frischen", die oben liegenden zu den stark gealterten Zuständen.

Während für Tantal  $\Delta\Phi$  von -1 eV bis auf maximal 2.7 eV ansteigt, nimmt  $\Phi_1$  von 1.4 auf bis zu 0.6 eV ab. Für Niobproben ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten,  $\Phi_1$  nimmt von 0.45 auf ca. 0.2 eV ab und  $\Delta\Phi$  von 0.5 auf 2.2 eV zu. Die Ergebnisse für Niobproben zeigt Abb. 35.

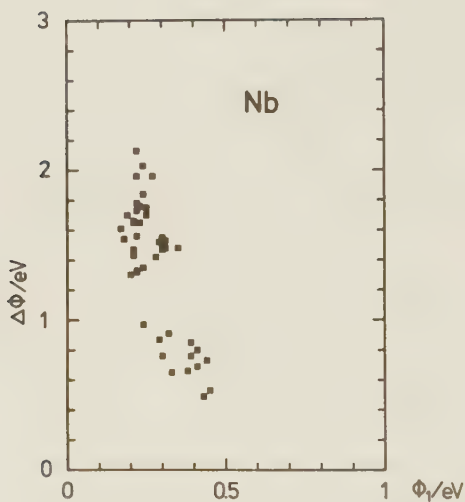


Abb. 35: Aus Anpassung mit dem Zweiband-Modell gewonnene Parameter  $\Phi_1$  und  $\Delta\Phi$  für die Gesamtheit der Niobproben.

Die durch die Oxidschicht dargestellte Potentialbarriere wird in dem vorgestellten Modell durch eine Trapeزشwelle beschrieben. Um die während der Alterung stattfindende Änderung dieser Barriere zu veranschaulichen, ist in Abb. 36 für Tantal und Niob ein typischer Anfangs- und Endzustand gezeigt. Die Änderung der Trapeزشwelle wurde maßstabsgetreu dargestellt, für Tantal und Niob sind die Barrieren im gleichen Maßstab gezeichnet.

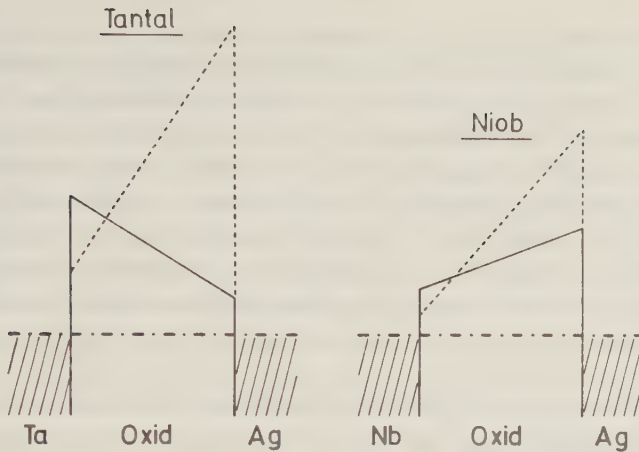


Abb. 36: Schematische Darstellung der Änderung der Potentialbarriere für Tantal und Niob. Der Zustand von der Alterung ist durch die ausgezogene Linie und der nach der Alterung durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet.

Wie schon erwähnt, stellt  $\phi_1$  die Elektronenaustrittsarbeit im Leitungsband des Isolators dar. Je höher  $\phi_1$  ist, desto abrupter ist der Metall-Isolator-Übergang. Damit zeichnen sich gute Tunnelkontakte durch hohe Austrittsarbeiten aus, die auf einen scharfen Übergang Metall-Oxid hinweisen. Aus Abb. 36 läßt sich nach diesem groben Schema erkennen, daß der Übergang Tantal-Oxid wesentlich abrupter erfolgt als der Übergang Niob-Oxid.

Die sowohl für Niob als auch für Tantal zu beobachtende Abnahme von  $\phi_1$  mit dem Anwachsen von  $\Delta\phi$  läßt sich qualitativ mit Hilfe der Vorstellung über die Austrittsarbeit reiner Metalloberflächen (siehe 2.2) und der Abhängigkeit des Parameters  $\bar{\kappa}(0,0)$  von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  verstehen:

Beim Metall-Oxid-Übergang wird  $\phi_1$  durch den Dipolbeitrag bestimmt, der durch das Auslappen der Elektronenwellenfunktionen ins Oxid ähnlich dem Elektronenverhalten beim Metall-Vakuum-

Übergang (siehe Abb. 6) [14] entsteht. Für MOM-Kontakte klingen die Elektronenwellenfunktionen ins Oxid hinein exponentiell gedämpft ab, wobei, wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, der Dämpfungsparameter  $\kappa$  in WKB-Näherung selbst  $x$ -abhängig ist. Im Trapezmodell kann für gegebenes  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  und gegebene Elektronenenergie  $E$  seine Abhängigkeit von  $x$  direkt mit Hilfe von Gleichung (2.12) für den Spezialfall  $U=0$  und Gleichung (2.11) angegeben werden. Ohne auf Details einzugehen, sieht man z.B. durch Betrachtung der schematischen Abbildung 10 (von der wir uns vorstellen, daß sie die Situation mit Tantal links und Silber rechts darstellt) folgendes:

Hält man in Gedanken  $\phi_1$  auf einen Wert deutlich kleiner als  $E_o$  (wie er praktisch immer realisiert ist) fest, so bedeutet für Elektronenenergien direkt bei der Fermienergie eine Änderung von  $\Delta\phi$  von  $\Delta\phi = 0$  auf endliche positive Werte eine Erhöhung des Dämpfungsparameters  $\kappa$  im Oxidbereich  $-L/2 < x < 0$ . Dies liegt daran, daß nach der Franz'schen Relation (2.10)  $\kappa$  vom Wert 0 an der Leitungsbandkante bis zur Mitte der verbotenen Zone monoton ansteigt und durch das "Hochziehen" des Leitungsbandes der mittlere Abstand Leitungsbandkante-Fermienergie im Oxid steigt. Die stärkere Dämpfung im Oxid bedeutet, daß die Elektronenwellenfunktionen auf kurzer Distanz abklingen, es stellt sich im Übergangsbereich Metall-Oxid eine neue Ladungsverteilung ein. Diese Ladungsverteilung liefert einen Dipolbeitrag zur Ablösearbeit  $\phi_1$ , der geringer ist als der für den Ausgangszustand mit  $\Delta\phi = 0$ , und somit stellt sich für  $\Delta\phi > 0$  ein neuer kleiner Wert für  $\phi_1$  ein. Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß mit wachsendem  $\Delta\phi$  die Elektronenwellen im Oxid auf kürzerer Distanz abklingen, was zu einer Abnahme des Dipolmoments und damit zur Abnahme von  $\phi_1$  führt.

An dieser Stelle ist die Bemerkung angebracht, daß die vorstehend durchgeführte Diskussion das simple Halbleitermodell der Oxidbarriere, welches in dieser Arbeit durchgehend als Interpretationsschema benutzt wird, in gewissem Sinne überstrapaziert. Insbesondere besteht eine Inkonsistenz zwischen der für das

Trapezmodell typischen Behandlung des Metall-Halbleiter-Übergangs als einer auf der x-Achse abrupten Änderung und der Diskussion der räumlichen Ausdehnung der die Potentialstufenhöhe  $\phi_1$  mitbestimmenden endlichen räumlichen Ausdehnung der negativen Ladung der Doppelschicht in das Oxid hinein. Die Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung dieser Doppelschicht verlangt geradezu ein Abgehen vom Trapezmodell zugunsten einer kontinuierlichen Variation des durch die x-Abhängigkeit der Unterkante des Leitungsbandes beschriebenen Potentials.

Dem Versuch einer konsequenten Behandlung des hier angesprochenen Problems stehen jedoch große konzeptionelle Schwierigkeiten im Wege, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht angegangen werden können. Diese Schwierigkeiten beginnen bereits bei der Feststellung, daß auf der atomaren räumlichen Skala  $1/\kappa$ , welche die Ausdehnung der negativen Ladung der Doppelschicht beschreibt, der Begriff einer Oxidbandstruktur, z.B. durch Annahme einer gekippten Leitungsbandkante, keinen Sinn mehr hat [\*]. Insofern hat die oben gegebene Begründung für die Abnahme von  $\phi_1$  bei steigendem  $\Delta\phi$  mehr den Charakter einer Plausibilitätsüberlegung zur Beantwortung der Frage, welche Korrelation zwischen den Modellparametern  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  zu erwarten ist, wenn in Ermangelung einer besseren Theorie das Zweiband-Trapezmodell mit abrupten Übergängen als Interpretationsschema beibehalten wird.

Das quantitative Ergebnis für diese Korrelation, wie es sich aus der Kennlinienanalyse ergibt und in Abb. 36 schematisch zusammengefaßt ist, kann man auch folgendermaßen beschreiben: Beim "Hochziehen" der Potentialbarriere auf der Silberseite durch chemisorbierenden Sauerstoff liegt der Artikulationspunkt, um den sich (in Abb. 36) die Trapezseite dreht, nicht genau an der

[\*] Das Konzept der gekippten Bänder in der Diskussion von Raumladungsverhältnissen in Halbleiterrandschichten ist sinnvoll, wenn die Ausdehnung der Raumladungen groß gegen atomare Abstände ist.

Tantal- bzw. Niob-Oxidgrenzfläche, sondern wegen der Änderung der Elektronenraumladungsverteilung um etwa ein Fünftel der Oxidschichtdicke  $L$  von dieser Grenzfläche entfernt im Oxid. Da die folgende Analyse eine Oxidschichtdicke von typisch  $18 \text{ \AA}$  ergibt, bedeutet das wenig mehr als einen Atomabstand, was wiederum plausibel erscheint.

Aus der vorstehenden Diskussion ergibt sich, daß die Änderung  $\delta\phi_1$  von  $\phi_1$  durch Aufbau der Chemisorptionsschicht und damit des Kontaktpotentials  $\Delta\phi$  eher die Änderung eines Modellparameters als die einer wohldefinierten physikalischen Größe "Ablösearbeit" bedeutet, da der reale kontinuierliche, durch die Raumladungsverteilung in der Doppelschicht gegebene Potentialverlauf auf atomarer Skala um die Größenordnung  $\delta\phi_1$  variiert. Die Schwierigkeit besteht darin, daß die konventionelle Definition der Ablösearbeit als der Energie, ein Elektron von der Fermienergie im Metall ins Leitungsband des Halbleiters zu bringen, nicht anwendbar ist, wenn das Leitungsband so stark gekippt ist, wie im vorliegenden Fall. Da  $\delta\phi_1$  von der Größenordnung von  $\phi_1$  selbst ist, bedeutet dies auch, daß der Modellparameter  $\phi_1$  selbst nicht ohne weiteres als Ablösearbeit interpretiert werden und mit auf andere Weise bestimmten Werten dieser Ablösearbeit verglichen werden kann.

Aus diesen Gründen können wir auch nicht der von Ekrut [14] geführten Diskussion der Minimalwerte von  $\phi_1$ , die bei großen  $\Delta\phi$ -Werten gefunden werden (vergl. Abb. 34, 35) folgen. Nach seinen Vorstellungen liegt in diesem Fall eine hohe Störstellendichte im Oxid vor, durch die die Lage der Fermienergie an die energetische Lage der Störstelle gebunden ist (Fermienergiepinning), hierbei ist dann  $\phi_1$  durch die Größe der Ionisierungsenergie der Störstellen festgelegt.

Daneben existieren aber auch quantitative Unterschiede zwischen den in dieser Arbeit ermittelten  $\phi_1$ -Werten und den Ergebnissen von Ekrut.

### 6.1.3 Tunnelwiderstand

Die Kennlinienanalyse in 6.1.2 liefert als Ergebnis, wie sich die Barrierenparameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  während der Alterung ändern. In diesem Abschnitt soll die beobachtete Änderung des Absolutwertes des Tunnelwiderstandes unter Berücksichtigung der Variation von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  diskutiert werden.

Da für Tantal das umfangreichere Probenmaterial vorlag, und bei diesem Metall die Ergebnisse für die Änderung von  $\phi_1$  mit  $\Delta\phi$  deutlicher sind, soll die folgende Teildiskussion am Beispiel dieses Metalls erfolgen. Den Schwerpunkt bildet dabei die Untersuchung der Tunnelwiderstandsänderung, wie sie sich in Abb. 22 darstellt.

Die Größe  $\ln R \times F$  ist nach Gleichung 2.13 gegeben durch:

$$\ln R \times F = \ln K + 2 \bar{L}\bar{\kappa}(0,0)$$

Eine Änderung dieser Größe ist möglich durch Variation von  $L$  und von  $\bar{\kappa}(0,0)$ , das durch  $\phi_1, \Delta\phi$  und die Materialkonstante  $\kappa_M$  nach Gleichung 2.8, 2.10 und 2.11 festgelegt ist.

Um die durch die Schwellenverformung hervorgerufene Variation des Tunnelwiderstandes ermitteln zu können, wird in einem ersten Schritt die normierte Größe  $2\bar{L}\bar{\kappa}(0,0)/\bar{L}\kappa_M$  unter der Annahme einer sich nicht ändernden Barrierendicke  $L$  für Änderungen von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  entsprechend Abb. 34 berechnet. Der Zusammenhang zwischen  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  wird für die Berechnung durch die in Abb. 34 eingezeichnete Gerade beschrieben, die durch Anpassung an die experimentellen Werte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten wurde. Abb. 37 stellt das Ergebnis dieser Berechnung vor.

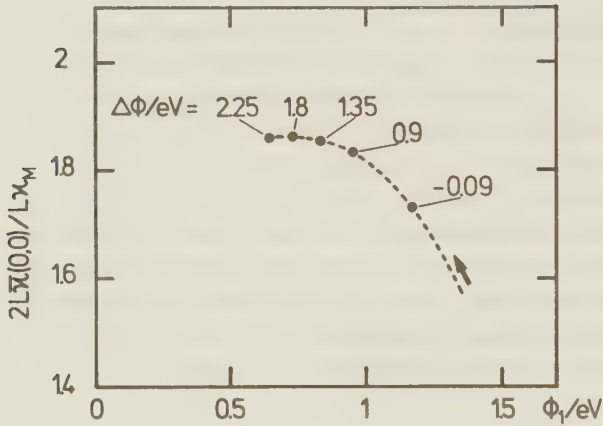


Abb. 37:  $2L\bar{\kappa}(0,0)/L\kappa_M$  als Funktion von  $\phi_1$ . Für einige markierte Punkte sind die gemäß Abb. 34 zugehörigen  $\Delta\phi$ -Werte angegeben. Während der Alterung wird die Kurve in Pfeilrichtung durchlaufen.

Wie durch die Pfeilrichtung in Abb. 37 gezeigt wird, nimmt während der Alterung durch die Änderung der Schwellenparameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  die Größe  $2L\bar{\kappa}(0,0)/L\kappa_M$  in der dargestellten Weise zu.

Mit den Ergebnissen aus Abb. 37 und dem in 2.3 angegebenen Wert für die Konstante  $K$  läßt sich der bei festem  $L$  zu erwartende Verlauf von  $R \times F$  mit  $\phi_1$  bzw.  $\Delta\phi$  berechnen. Dies wird anschaulich, wenn man Gleichung (2.13) umformt zu:

$$\ln R \times F = \ln K + \frac{2L\bar{\kappa}(0,0)}{L\kappa_M} \cdot L\kappa_M$$

Zur Berechnung werden für  $L\kappa_M$  als Beispiele, welche in den experimentell beobachteten Widerstandsbereich führen, die beiden Fälle  $L\kappa_M = 9$  und  $L\kappa_M = 10$  gewählt. Für den Vergleich mit der experimentellen Darstellung in Abb. 22 wurden für diese  $L\kappa_M$ -Werte und für die in Abb. 37 markierten  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$ -Werte  $\hat{G}(U)$ -Kennlinien

berechnet und aus diesen die jeweiligen Werte von  $\bar{U}$  bestimmt.

Die Berechnungen liefern das Ergebnis, wie sich  $R \times F$  und  $\bar{U}$  mit dem in Abb. 34 dargestellten Verlauf von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  für  $L\kappa_M = 9$  und  $L\kappa_M = 10$  ändern. In Abb. 38 ist dieses Ergebnis dargestellt. Zur weiteren Diskussion sind die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 22 in diese Darstellung mit aufgenommen worden. Hierbei soll an dieser Stelle jedoch nur das generelle Verhalten betrachtet werden, die Unterschiede zwischen den Kristallrichtungen werden in 6.3 diskutiert.

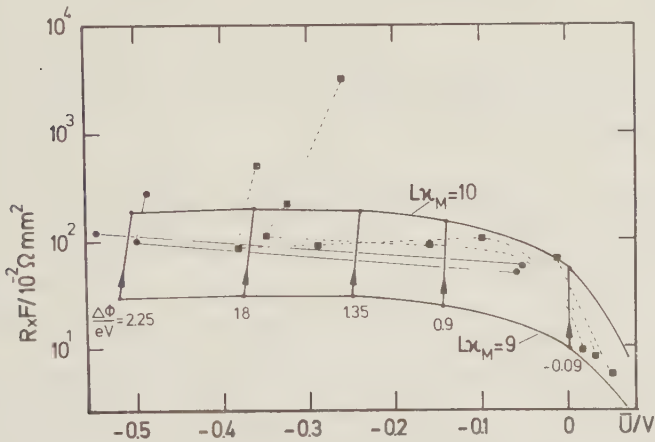


Abb. 38: Berechnete Änderung von  $R \times F$  und  $\bar{U}$  für  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$ -Werte nach Abb. 34. Dargestellt sind die Änderungen für  $L\kappa_M = 9$  und  $L\kappa_M = 10$ . Die mit Pfeilen gekennzeichneten Linien verbinden Punkte mit gleichen  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$ -Werten. Gleichzeitig sind die experimentellen Ergebnisse aus Abb. 22 mit eingezeichnet.

Ändert nun eine Probe während der Alterung ihre Eigenschaften in der Art, daß ihre Werte für  $R \times F$  und  $\bar{U}$  auf einer durch einen festen  $L\kappa_M$ -Wert vorgegebenen Kurve liegen, so bedeutet das, daß sich für diese Proben nur die Schwellenparameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$

ändern. Ein Übergang bei gleichen Schwellenparametern von der Kurve mit  $L\kappa_M = 9$  auf die Kurve mit  $L\kappa_M = 10$ , dies ist für einige Beispiele durch die mit Pfeilen gekennzeichnete Verbindungslinie in Abb. 38 angezeigt, stellt eine Zunahme der Oxidschichtdicke ohne Änderung von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  dar, da  $\kappa_M$  eine Materialeigenschaft ist.

Betrachtet man die experimentellen Befunde in Abb. 38, so weisen die Proben eine Änderung von  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  bei nahezu konstanter Dicke der Oxidschicht bis zu einem Maximalwert von  $\Delta\phi$  auf. Danach nimmt, während  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  konstant bleiben, die Dicke der Oxidschicht zu.

Für dieses wiedereinsetzende Oxidwachstum kann mit Hilfe von Abb. 38 die Wachstumsgeschwindigkeit  $dL/dt$  der Oxidschicht (vergl. 2.1) bestimmt werden.

Die Materialgröße  $\kappa_M$  ist nach [51] gegeben durch:

$$\kappa_M = \left\{ \frac{2m^*}{h} \cdot \frac{E_O}{2} \right\}^{1/2} \quad (6.1)$$

Unter der Annahme, daß die effektive Masse  $m^*$  gleich der Elektronenmasse gesetzt werden darf, erhält man mit  $E_O = 2,25$  eV für Tantal den Wert  $1/\kappa_M = 1,84$  Å. Damit können die  $L\kappa_M$ -Werte in Abb. 38 durch Schichtdickenwerte ersetzt werden. Für die Entwicklung von  $\Delta\phi$  lassen sich dann die experimentellen Ergebnisse in einen Schichtdickenbereich zwischen 16,6 und 18,4 Å einordnen.

Aus dem bekannten zeitlichen Verlauf für den Wiederanstieg von  $R \times F$  nach Erreichen eines Maximalwertes von  $\Delta\phi$  kann so ein Wert für die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt werden. Bei einer Schichtdicke von ca. 18 Å liegt danach  $dL/dt$  einheitlich für alle Kristallrichtungen im Bereich  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Å/s. Vergleicht man diesen Wert mit den Ergebnissen von Ghez aus Abb. 5, so stimmen die Ergebnisse für die Wachstumsgeschwindigkeit überein. Somit

können allein aus der Beobachtung des Alterungsverhaltens Erkenntnisse über das Wachstumsverhalten von Oxidschichten gewonnen werden.

Die Auswertung der Leitwert-Spannungskennlinien liefert für die Barrierenparameter die folgenden Ergebnisse. Während der Alterung nimmt nicht nur  $\Delta\phi$  zu, sondern  $\phi_1$  nimmt in systematischer Weise mit  $\Delta\phi$  ab. Erneutes Oxidwachstum setzt nach dem Erreichen einer maximalen Kennlinienasymmetrie ein, ohne daß sich dabei die Schwellenparameter  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  ändern. Die aus der Kennlinienanalyse gewonnenen Parameter für das Oxidwachstum stimmen mit denen von Ghez überein.

#### 6.1.4 Elektrochemie

Das Ergebnis der Analyse in 6.1.3 zeigt, daß erneut Oxidwachstum einsetzt, nachdem  $\Delta\phi$  einen Maximalwert erreicht hat. Ein solches Verhalten kann mit den von Cabrera und Mott entwickelten Vorstellungen über das Wachstum dünner Oxidschichten, sie sind in 2.1 vorgestellt worden, verstanden werden.

Zur Erläuterung möge Abb. 39 dienen, welche zunächst in Wiederholung von Abb. 5 die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Schichtdicke nach der Cabrera-Mott-Theorie der Oxidation unter Zugrundelegung der von Ghez experimentell bestimmten Modellparameter enthält, und zwar für voll ausgebildetes Mott-Potential, nämlich  $\Delta\phi = 1.79 \text{ eV}$  ( nach Ghez):

Während der Oxidation wird diese Kurve durchlaufen. Nach ca. 20 Minuten, d.h. zum Zeitpunkt des Aufdampfens der Gegenelektrode, ist nach Ghez eine Schichtdicke  $L$  zu erwarten, bei der  $dL/dt$  von der Größenordnung eben dieser Schichtdicke, dividiert durch 20 Minuten ist. Dies ist nach der Ghez'schen Kurve bei  $L = 15 \text{ \AA}$  der Fall. Mit diesem Verfahren kann die Oxidschichtdicke auf

Grund der experimentell gegebenen Unsicherheit in der Angabe der Oxidationstemperatur und der Oxidzeit nur grob bestimmt werden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die Bestimmung der Oxidschichtdicke aus Tunnelkennlinien in 6.1.3 einen davon abweichenden Wert liefert, er liegt um ca. 2-3 Å höher.

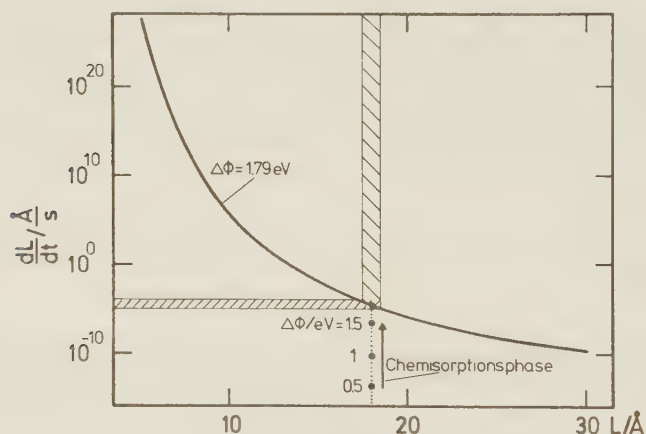


Abb. 39: Wachstumsgeschwindigkeit  $dL/dt$  als Funktion der Oxid-  
dicke  $L$  für die Oxidation von Tantal nach Ghez. Die schraffierten  
Balken veranschaulichen die aus Tunnelmessungen gewonnenen Werte-  
bereiche für  $L$  und  $dL/dt$ . Die weitere Darstellung wird im Text  
erläutert.

Wie die Messungen nach der Präparation zeigen, stellt sich nach dem Aufdampfen der Gegenelektrode  $\Delta\phi \approx 0$  ein. Aus Abb. 39 wird deutlich, wie die Wachstumsgeschwindigkeit abnimmt, wenn  $\Delta\phi$  gegen Null geht. Für die aus Tunnelkennlinien bestimmte mittlere Schichtdicke von 18 Å ist für einige spezielle  $\Delta\phi$ -Werte die Wachstumsgeschwindigkeit berechnet worden. Ausgehend von  $\Delta\phi = 1.79 \text{ eV}$  für die Ghez'sche Kurve nimmt dann  $dL/dt$  in Abb. 39 entlang der punktierten Linie ab und gelangt in den Bereich, in dem Schichtdickenwachstum unbeobachtbar klein wird. Steigt durch

chemisorbierten Sauerstoff  $\Delta\phi$  und damit die Feldstärke  $E = \Delta\phi/eL$ , wieder an, diese Phase soll in der weiteren Darstellung als "Chemisorptionsphase" bezeichnet werden, so nimmt auch  $dL/dt$  nach Gleichung (2.4) und (2.5) wieder zu. Damit steigt  $dL/dt$  entlang der punktierten Linie in Abb. 39, wie aus dem mit "Chemisorptionsphase" gekennzeichneten Pfeil ersichtlich ist. Solange  $\Delta\phi$  noch kleiner ist als der Wert des Mott-Potentials vor dem Aufdampfen der Gegenelektrode, bleibt  $dL/dt$  jedoch weiterhin um Größenordnungen unter der Grenze der Beobachtbarkeit. Erst wenn das Potential den Wert wieder erreicht, der vor dem Aufdampfen vorlag ( $\Delta\phi = 1.79$  eV), kommt  $dL/dt$  in den Größenbereich, in dem in beobachtbaren Zeiten erneut Oxidwachstum stattfinden kann. Die sich dabei experimentell aus der Wachstumsgeschwindigkeit des Widerstandes für alle Kristallrichtungen ergebende Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht wurde in 6.1.3 bereits mit  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Å/s angegeben. Sie ist als horizontaler Balken in Abb. 39 eingezeichnet. In der weiteren Diskussion wird diese Phase, bei der Oxidwachstum nach dem Wiederaufbau des Mott-Potentials erneut einsetzt, mit "Oxidationsphase" bezeichnet.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß die beiden Größen "Oxidschichtdicke"  $L = 18$  Å und "Wachstumsgeschwindigkeit in der Oxidationsphase"  $dL/dt = 10^{-4} - 10^{-5}$  Å/s sich ohne Rückgriff auf die Oxidationstheorie direkt aus den Tunnelexperimenten ergeben. Einzige Voraussetzung ist der Wert eins für die reduzierte effektive Masse. Für einen relativ großen Bandabstand von 4.5 eV scheint diese Annahme plausibel. Die reduzierte effektive Masse geht auch nur relativ schwach, nämlich in der Form  $(m^*/m)^{1/2}$  in die Dickenbestimmung der Tunnelbarriere aus dem Tunnelwiderstand ein. Der horizontale Balken für  $dL/dt$  und der vertikale Balken für  $L$  in Abb. 39 ist aber experimentell aus den vorliegenden Tunnelexperimenten bestimmt und die Tatsache, daß sich beide auf der sich völlig unabhängig nach der Cabrera-Mott-Theorie mit den Ghez'schen Parametern bestimmten Kurve schneiden, stellt einen Hinweis auf die prinzipielle Richtigkeit des hier entwickelten

Bildes über das Alterungsverhalten von Tunnelkontakten dar.

Die Vorgänge bei Präparation und Alterung seien nochmals zusammenfassend dargestellt:

Vor dem Aufdampfen der Gegenelektrode nimmt das Wachstum der Oxidschicht mit steigender Schichtdicke ab. Nach dem Aufdampfen der Gegenelektrode bei einer Oxidschicht von ca. 18 Å kommt der Ionenstrom völlig zum Stillstand. Er steigt wieder an, wenn Sauerstoff die Grenzfläche Oxid-Silber erreicht und dort chemisorbiert wird, wodurch die Feldstärke im Oxid zunimmt. Für einen bestimmten Wert von  $\Delta\phi$  kann dann ein erneut einsetzendes Oxidwachstum beobachtet werden.

Das während der Alterung beobachtete Verhalten, wie es in Abb. 37 dargestellt ist, folgt zwingend aus der Cabrera-Mott-Theorie der Oxidation. Solange  $\Delta\phi$  kleiner als  $\phi_M = -eV_M$  ist, kann kein Oxidwachstum erfolgen, da  $dL/dt$  um Größenordnungen zu klein ist. Es muß aber Chemisorption erfolgen, wenn Sauerstoff die Oxidfläche erreicht, und damit muß  $\Delta\phi$  steigen. Sobald  $\Delta\phi$  die Größe des Mottpotentials  $\phi_M$  erreicht, muß Oxidwachstum erfolgen, der vorher chemisorbierte Sauerstoff wird endgültig im Oxid gebunden.

Während des Oxidwachstums muß  $\Delta\phi$  konstant bleiben, wenn mindestens so viel Sauerstoff für die Chemisorption nachgeliefert wird, wie bei der Oxidbildung gebunden wird. Eine Abschätzung, wie schnell die Sauerstoffnachlieferung erfolgt, läßt sich mit Hilfe der während der Chemisorptionsphase experimentell beobachteten Änderungsgeschwindigkeit des Kontaktpotentials mit der Zeit  $d\Delta\phi/dt$  gewinnen. Wie in 6.1.1 abgeschätzt wurde, ist zur Erzeugung der beobachteten Asymmetrien eine 1/10 Monolage Sauerstoff notwendig. Aus den  $\bar{U}(t)$  Kennlinien (Abb. 20) kann entnommen werden, daß sich diese 1/10 Monolage in 20-30 min ausbildet. Damit ist bekannt, welche Sauerstoffmengen in welchen Zeiten die Oxidoberfläche erreichen können. Es läßt sich nun abschätzen, welches maximale Oxidwachstum bei der gegebenen Nachlieferungsge-

schwindigkeit für Sauerstoff möglich ist. Mit der Annahme, daß eine Monolage Sauerstoff zur Bildung einer Monolage Oxids notwendig ist, ergibt sich für die gegebene Sauerstoffnachlieferung eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit von ca.  $10^{-4}$  Å/s. Für größere Wachstumsgeschwindigkeiten kann nicht genügend Sauerstoff nachgeliefert werden. Der Vergleich mit den aus der Oxidationsphase ermittelten Werten für die Wachstumsgeschwindigkeit (vergl. 6.1.3) zeigt, daß diese in der Oxidationsphase nicht durch die Anlieferungsgeschwindigkeit von Sauerstoff begrenzt wird. Während der Alterung erfolgt somit die Nachlieferung von Sauerstoff so schnell, daß nach Cabrera-Mott  $\Delta\phi$  konstant bleibt. Es kann also durch die Knickpunkte in Abb. 38 zwischen den Vorläufen  $L = \text{const}$  und  $\Delta\phi = \text{const}$  das Mott-Potential als der höchste erreichte Wert von  $\Delta\phi$  gemessen werden. Die Größenordnung der so erhaltenen Werte entspricht den von Chez bestimmten Werten.

#### 6.1.5 Einfluß unterschiedlicher Präparationsverfahren

Das in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Alterungsverhalten, das nach der Oxidationstheorie von Cabrera-Mott beobachtet werden muß, zeigt Proben mit kurzen Oxidationszeiten, deren Gegenelektrode bei gutem Vakuum aufgedampft wurde. Ein davon unterschiedliches Verhalten wird für plasmaoxidierte Kontakte, Proben mit langen Oxidationszeiten und Proben, deren Gegenelektrode bei schlechtem Vakuum aufgedampft wurde, beobachtet.

Eine ausführliche Analyse der plasmaoxidierten Kontakte, die keine Eigenschaftsänderungen mit der Alterung zeigen, und luftoxidierten Proben mit stark asymmetrischen Kennlinien erfolgt in der schon in 6.1.1 angesprochenen Arbeit von A.Hahn, dem Autor und H.Ekrut [46]. Das Ergebnis dieser Arbeit zeigt, daß plasmaoxidierte Kontakte bei deutlich kleinerer mittlerer Schwellenhöhe  $\phi_1 + \Delta\phi/2$  die größeren Oxidschichtdicken aufweisen, die für Tantal

im Bereich 24 Å und für Niob im Bereich 30 Å liegen.

Die Ausprägung starker Asymmetrien wird somit nur in einem Bereich dünner Oxidschichten beobachtet, der auch den Gültigkeitsbereich der Cabrera-Mott-Theorie darstellt. Während dünne Oxidschichten elektrochemisch noch aktiv sind, erweisen sich dicke Oxidschichten als stabil. Bei diesen nicht mehr aktiven Schichten können keine zeitlichen Eigenschaftsänderungen beobachtet werden.

Auf den ersten Blick scheinen somit die plasmaoxidierten Kontakte die idealen Tunneldioden darzustellen. Doch ist die beobachtete Stabilität nicht als einziges Qualitätsmerkmal zu betrachten. Ein weiteres Qualitätskriterium stellt die mittlere Schwellenhöhe dar, hierbei zeichnen sich ideale Tunnelkontakte durch große mittlere Schwellenhöhen aus (vergl. 6.1.2). Plasmaoxidierte Kontakte, die eine geringe Schwellenhöhe aufweisen, stellen somit nicht so gute Kontakte wie kurzzeitig an Luft oxidierte Proben dar. Dies wird unterstützt durch die Auswertung von Phononenstrukturen in [31], die, wie in Kapitel 3 berichtet, ein weiteres Kennzeichen der Kontaktqualität sind.

Die stabilen plasmaoxidierten Kontakte weisen damit in ihrem Tunnelverhalten nicht so gute Eigenschaften wie die kurzzeitig an Luft oxidierten Proben auf.

Das Alterungsverhalten, das Kontakte mit langen Oxidationszeiten zeigen, kann zwischen dem Verhalten von plasmaoxidierten Proben und dem von Proben mit kurzen Oxidationszeiten eingeordnet werden. So haben diese Kontakte nicht die Stabilität von plasmaoxidierten Kontakten, sie ändern während der Alterung ihre Kontakteigenschaften, wobei der Absolutwert des Widerstandes zunimmt. Mit zunehmender Oxidationszeit wird jedoch die während der Alterung sich entwickelnde maximale Kennlinienasymmetrie immer geringer (Abb. 20, 24). Es kann dann nicht mehr deutlich wie in Abb. 38 zwischen einer Chemisorptionsphase, es ändert sich

nur  $\Delta\phi$  und  $\phi_1$ , bis das Mott-Potential erreicht wird, und einer Oxidationsphase wie bei Proben mit kurzen Oxidationszeiten unterschieden werden.

Diese Beobachtung lässt sich erklären, wenn mit zunehmender Oxidationszeit die Dicke der Oxidschicht inhomogen wird. Während für kurze Oxidationszeiten eine homogenere dünne Oxidschicht vorliegt, wird bei langen Oxidationszeiten die Schichtdickenverteilung inhomogen. Treten Bereiche mit unterschiedlichen Oxidschichtdicken auf, so können sich die Bereiche mit kleineren Schichtdicken schon in der Oxidationsphase befinden, ohne daß über dem Gesamtkontakt ein  $\Delta\phi$  in der Größe des Mott-Potentials gemessen wird. Durch die geringe Oxiddicke kann an diesen Stellen das Feld in der Oxidschicht  $E = \Delta\phi/L$  (vergl. 2.1) einen schon so großen Wert erreichen, daß Oxidwachstum zu beobachten ist. So kann dann schon bei geringen  $\Delta\phi$ -Werten der Widerstand wieder, wie in der Oxidationsphase üblich, ansteigen.

Probenmaterial, dessen Gegenelektrode unter hohen Restgasdrücken aufgedampft wurde, zeigt ein mit langen an Luft oxidierten Proben vergleichbares Verhalten. Bei ihnen nimmt mit der Alterung fast nur der Absolutwert des Tunnelwiderstandes zu, ohne daß sich eine Asymmetrie entwickelt. Da das Oxidwachstum empfindlich von der Temperatur abhängt (Ghez (2.4) und (2.5)), ist bei diesem Verfahren durch Erwärmung beim Dampfen und ausreichend hohem Restgasdruck eine stark inhomogene Oxidschicht nicht ausgeschlossen.

Somit lässt sich die Entwicklung von stark asymmetrischen Kennlinien nur für Präparationsverfahren beobachten, bei denen sehr dünne homogene Oxidschichten entstehen, die elektrochemisch noch aktiv sind. Das Oxidationsverhalten solcher Schichten wird durch die Cabrera-Mott-Theorie beschrieben. Beim Übergang zu langen Oxidationszeiten bilden sich dicke inhomogene Oxidschichten, die nicht mehr klar das Verhalten nach der Cabrera-Mott-Theorie erkennen lassen. Beim Übergang zu noch dickeren Schichten erhält

man schließlich stabile Oxidschichten, deren Eigenschaften sich während der Alterung nicht ändern.

## 6.2 Änderungen der Kennlinienstrukturen mit der Alterung

Im Kapitel 3 wurde schon darauf hingewiesen, daß neben dem Verlauf des Hintergrundleitwertes spezielle Kennlinienstrukturen zusätzliche Informationen über die Eigenschaften von MOM-Kontakten geben. Deshalb werden an dieser Stelle nach der im vorausgegangenen Abschnitt 6.1 durchgeführten Diskussion des Hintergrundleitwertverhaltens die systematischen Änderungen der drei unterschiedlichen Arten von Kennlinienstrukturen während der Alterung diskutiert. In den folgenden Abschnitten wurden der Reihe nach die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Befunde über Phononenstrukturen, grobe und feine Nullpunktsanomalie analysiert.

### 6.2.1 Phononenstrukturen

Die Untersuchungen der Phononenstrukturen führten bei Niobproben zu dem Ergebnis, daß sich die Intensität dieser Strukturen während der Alterung ändert, sie nimmt mit der Alterungszeit ab (Abb. 27). Bei Tantalproben konnte hingegen keinerlei Intensitätsänderung beobachtet werden.

So kann während der Alterung für Niobproben ein immer mehr abweichendes Verhalten von einem idealen Tunnelkontakt auf reinem Niob, der sich durch wohl ausgeprägte Phononenstrukturen auszeichnet, festgestellt werden.

Die Grundlage der folgenden Diskussion stellt die in der Literatur vertretene Auffassung dar [55], daß dieses abweichende Verhalten durch eine gestörte metallische Oberflächenschicht des Niob oder eine gestörte Übergangsschicht zwischen Oxid und reinem

Metall verursacht wird. Diese Übergangsschicht wäre für sich allein genommen normalleitend, nur durch den unterliegenden Supraleiter weist sie jedoch via "Proximity-Effekt" eine im Bereich der Phononenenergie strukturierte Zustandsdichte auf. Diese Zustandsdichte mit den im Gegensatz zu reinem Niob schwächeren Strukturen wird dann bei der Messung des differentiellen Leitwerts abgefragt.

A. Hahn, H. Ekruť und M. Westphal [31] haben diskutiert, daß eine Übergangsschicht von einigen Atomlagen genügt, um eine Reduktion der Intensität der Phononenstrukturen in der hier beobachteten Größenordnung herbeizuführen (vergl. Kap. 3). Damit ist die Intensitätsabnahme der Phononenstrukturen während der Alterung mit der Ausbildung einer gestörten metallischen Übergangsschicht, die nur wenige Atomlagen beträgt, verbunden.

Abb. 27 zeigt als weiteren Befund, daß eine zeitliche Abnahme der Phononenstrukturen sowohl mit der Alterungszeit als auch mit der Oxidationszeit stattfindet. Ein zusätzlicher Vergleich mit Abb. 25 liefert, daß die stärkste Intensitätsabnahme während der Alterung bis zur Entwicklung großer Asymmetrien erfolgt, danach nehmen die Strukturen mit der Alterungszeit in dem gleichen Maße wie mit der Oxidationszeit ab. So lassen sich dann zwei Bereiche unterscheiden, die eine unterschiedliche Reduktion der Phononenstrukturen mit der Zeit aufweisen. Eine schnelle Abnahme ist während der Chemisorptionsphase ( $d\Delta\Phi/dt > 0$ ) zu beobachten. Den zweiten Bereich stellt die Oxidation und die Oxidationsphase der Alterung dar, für die beiden gilt  $d\Delta\Phi/dt = 0$ . Hier nimmt die Intensität der Phononenstrukturen nur langsam mit der Zeit ab.

Während der Chemisorptionsphase finden somit entscheidende Veränderungen auf der Niob-Oxid-Seite der Dioden statt. So ist diese Phase nicht nur durch die Abnahme von  $\phi_1$  (siehe 6.1.2) gekennzeichnet, sondern auch durch eine starke Abnahme der Phononenstrukturen.

Wie in 6.1.2 erläutert, hängt  $\phi_1$  vom Übergang zwischen dem reinen Niob und dem Oxid ab. Die Schärfe dieses Übergangs nimmt mit kleiner werdendem  $\phi_1$  ab. Die Phononenstrukturen zeigen, daß die Ursachen dafür in der Ausbildung einer gestörten metallischen Übergangsschicht zu suchen sind, so daß ein abrupter Übergang zwischen reinem Niob und Nioboxid nicht vorhanden ist.

### 6.2.2 Grobe Nullpunktsanomalie

Während bei Niobproben in allen Alterungszuständen die grobe Nullpunktsanomalie auftrat, konnte für Tantalproben die Entwicklung dieser Anomalie mit der Alterung beobachtet werden.

Im Sinne der Theorie von Altshuler und Aronov [39] weist das Auftreten der groben Nullpunktsanomalie auf eine starke Störung einer der beiden Metallelektroden hin. Den experimentellen Hintergrund zu ihrer theoretischen Arbeit bilden die Untersuchungen von Bermon und So [52]. Diese beobachteten die Ausbildung eines Leitwertminimums an  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}$ -Tunneldioden, bei denen die Gegenelektrode auf die bei 4.2 K mit Sauerstoff bedeckte Oxidschicht aufgedampft wurde. Ein Vergleich dieser Dioden mit den hier präparierten  $\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ - bzw.  $\text{Nb}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ag}$ -Tunnelkontakten läßt die Vermutung zu, daß ähnlich wie bei Bermon und So die Goldelektrode, bei den hier präparierten Kontakten die Silberelektrode gestört ist, so z.B. durch eine starke Verunreinigung mit Sauerstoff. Die eigenen experimentellen Ergebnisse bestätigen jedoch nicht diese Vermutung. So wird bei Niobproben diese Anomalie stets gefunden, während sie sich bei Tantalproben erst während der Alterung ausprägt und für Proben mit langen Oxidationszeiten bei Messungen direkt nach der Präparation nicht beobachtet werden kann. Diese Befunde wären kaum verständlich, wenn die gestörte metallische Elektrode die Silberelektrode wäre.

Die Ursachen für das Auftreten der groben Nullpunktsanomalie liegen somit auf der Niob- bzw. Tantalseite. Auf eine Störung

dieser Elektrodenseiten weist auch die für beide Materialien zu beobachtende Abnahme von  $\phi_1$  sowie die Phononenstrukturen beim Niob hin.

Für die Änderung auf der Tantal-Oxid bzw. Niob-Oxid-Seite läßt sich das folgende Bild entwickeln. Für beide Materialien bewirkt die Alterung eine Störung des Übergangs Metall-Oxid. Bei Niobproben liegt jedoch schon zu Beginn der Alterung eine gestörte Übergangsschicht vor, wie sich an der stets auftretenden groben Nullpunktsanomalie erkennen läßt. Mit der Alterungszeit nimmt bei Niob diese Randschicht zu, wodurch die Intensität der Phononenstrukturen vermindert wird, während sie sich bei Tantalproben erst ausbildet, es wird nur die Ausprägung des Leitwertminimums und keine Veränderungen in den Phononenstrukturen beobachtet.

Bei Tantalproben mit langen Oxidationszeiten, die dicke chemisch nicht mehr aktive Oxidschichten besitzen, kann die Ausprägung der groben Nullpunktsanomalie beobachtet werden. Bei Proben mit kurzen Oxidationszeiten, die damit dünne elektrochemisch aktive Oxidschichten besitzen, erfolgt durch das beschleunigte Alterungsverhalten die Ausprägung der Anomalie so schnell, daß sie bei der ersten Messung stets vorhanden ist.

### 6.2.3 Feine Nullpunktsanomalie

Die experimentellen Befunde zeigen für Niob und Tantal ein unterschiedliches Verhalten der feinen Nullpunktsanomalie während der Alterung. So nimmt die Intensität dieser Struktur für Tantalproben mit der Alterungszeit ab, hingegen konnte bei Niob keine Veränderung beobachtet werden. Zusätzlich sei erwähnt, daß für beide Materialien eine Intensitätszunahme der Struktur mit wachsender Oxidationszeit gefunden wird.

Für Tantalproben wird während der Alterung eine Abnahme der feinen Nullpunktsanomalie gefunden, gleichzeitig prägt sich die

grobe Nullpunktsanomalie aus. Dieses Verhalten, d.h. bei großen Intensitäten der feinen Nullpunktsanomalie kleine Intensitäten der groben Nullpunktsanomalie zu finden und umgekehrt, zeigt sich auch bei der erwähnten Abhängigkeit von der Oxidationszeit. So wird mit zunehmender Oxidationszeit eine Zunahme der feinen Nullpunktsanomalie und gleichzeitig die Abnahme der groben Nullpunktsanomalie gefunden. Um diese Korrelation zu veranschaulichen, wurde für Tantalproben mit unterschiedlichen Oxidationszeiten die Ausprägung sowohl der feinen (vergl. 5.2.2) als auch der groben Nullpunktsanomalie ausgewertet. Das Auswertungsergebnis ist in Abb. 40 dargestellt.

Um ein Maß für die grobe Nullpunktsanomalie zu gewinnen, wurde der Leitwert-Spannungsverlauf im Bereich  $\pm 200$  mV durch eine Parabel zweiter Ordnung wiedergegeben. Die Parameter der Parabel wurden so bestimmt, daß sich eine minimale Abweichung von den experimentellen  $\hat{G}(U)$ -Werten bei  $\pm 100$  mV und  $\pm 200$  mV ergab. Der Ordinatenabschnitt der Parabel bei  $U=0$  stellt dann ein Maß für die grobe Nullpunktsanomalie dar. Eine Skizze in Abb. 40 erläutert dieses Maß.

Die in Abb. 40 dargestellte Korrelation, bei der die grobe Nullpunktsanomalie mit steigender Intensität der feinen Nullpunktsanomalie abnimmt, ist auch von anderen Autoren an dotierten MOM-Kontakten gefunden worden [52, 53, 54]. Für die somit auch immer wieder in der Literatur gefundene Beziehung zwischen grober und feiner Nullpunktsanomalie existiert jedoch bis zum jetzigen Zeitpunkt keine theoretische Erklärung. Während die Theorie von Appelbaum [33] und die Theorie von Altshuler und Aronov [39] jede für sich unabhängig die jeweilige Anomalie beschreiben kann, können beide Theorien nicht die gefundene Abhängigkeit der beiden Anomalien voneinander beschreiben.

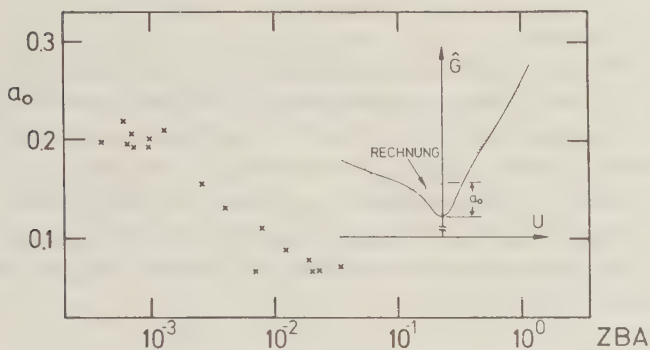


Abb. 40: Intensität der groben und feinen Nullpunktsanomalie bei der Messung direkt nach der Präparation für Tantalproben,  $T = 1.6 \text{ K}$ .

Der Autor, H. Ekrut und A. Hahn [45] diskutierten die Abnahme der feinen Nullpunktsanomalie während der Alterung auf der Grundlage der Theorie von Appelbaum. Da in dieser Arbeit die gleichzeitige Variation der groben Nullpunktsanomalie nicht berücksichtigt wurde, sind aus den genannten Gründen die dortigen Schlußfolgerungen zurückzunehmen. Die dort gemachten experimentellen Beobachtungen können zur Zeit noch nicht erklärt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß neben den  $\phi_1$ -Werten die Kennlinienstrukturen zusätzliche Erkenntnisse über die Tantal- bzw. Niobseite liefern. Wie schon durch die Abnahme von  $\phi_1$  angezeigt wird, tritt während der Alterung eine Störung dieser Elektroden-seite auf. Dies geschieht, wie am besonders stark gestörten Niob beobachtet werden kann, fast ausschließlich, während sich das Mott-Potential aufbaut.

### 6.3 Kennlinien von Tunnelkontakten auf unterschiedlichen Kristallrichtungen

Im Abschnitt 5.2 wurden die experimentellen Ergebnisse für Tunnelkontakte vorgestellt, die auf Oberflächen unterschiedlicher Orientierung präpariert worden waren. Während der Alterung zeigten sich hierbei besonders deutlich Unterschiede zwischen den einzelnen Kristallrichtungen bei der Entwicklung der empirischen Größe  $\bar{U}$  (vergl. Abb. 20, 24), die als Maß für die Kennlinienasymmetrie eingeführt wurde. So konnten sowohl Unterschiede im zeitlichen Verlauf als auch bezüglich der erreichten Maximalwerte gefunden werden.

Bei der Diskussion in den vorangegangenen Kapiteln lag als Konzept zugrunde, daß unterschiedliche Werte für  $\bar{U}$  auch unterschiedliche  $\Delta\phi$ -Werte bedeuten. In diesem Sinne wurde insbesondere die Diskussion des Zusammenhangs zwischen  $\ln(R \times F)$  und  $\bar{U}$  in Abschnitt 6.1.3 (Abb. 38) geführt. Danach wären die Tunnelbarrieren auf unterschiedlichen Kristallflächen mindestens durch unterschiedliche Maximalwerte von  $\Delta\phi$  charakterisiert, darüber hinaus aber auch durch unterschiedliche  $\phi_1$ -Werte, wie man aus dem einheitlichen, empirischen Zusammenhang zwischen  $\phi_1$  und  $\Delta\phi$  in Abb. 34 schließen müßte. Die Ergebnisse der Kennlinienauswertung mit Hilfe des Zwei-Band-Modells weisen jedoch für die verschiedenen Kristallrichtungen nicht auf unterschiedliche Barrierenparameter hin. Im Gegenteil, wurde in Abb. 22 für [110] typisch  $\bar{U} = -360$  mV und für [111] ein Wert von  $\bar{U} = -530$  mV erreicht, so ist das nicht durch wirkliche Unterschiede in den Barrierenparametern  $\Delta\phi$  und  $\phi_1$  bedingt sondern dadurch, daß bei mittleren negativen Spannungen die experimentelle Kurve für [111] schwächere und für [110] stärkere Abweichungen vom Zwei-Band-Modell in Form des in 6.1.2 erläuterten Zusatzleitwerts aufweist. Diese Überhöhung des negativen Zweiges der  $\hat{G}(U)$  - Kennlinie führt natürlich zu einer Verkleinerung des in 5.1 definierten empirischen Wertes  $\bar{U}$  gegenüber der theoretischen Erwartung. Diese Verkleinerung ist für [110]

stärker als für [111], weil für [110] die stärkeren Abweichungen von der Parabelform auftreten, wie bereits die direkte Darstellung der Meßergebnisse in Abb. 19 zeigt.

Als Konsequenz läßt sich damit für die weitere Diskussion das Folgende festhalten. Die im Zusammenhang mit Abb. 38 geführte Diskussion bleibt insofern richtig, als sie das für alle Richtungen einheitliche generelle Alterungsverhalten, beginnend bei kleinen oder sogar leicht negativen Werten von  $\Delta\phi$  und hinführend zu großen Werten bis zum Wiedererreichen des Mottpotentials beim Übergang von der Chemisorptions- zur Oxidationsphase, qualitativ richtig beschreibt. Der quantitative Zusammenhang ist jedoch insbesondere bei hohen  $\Delta\phi$ -Werten in einem für verschiedene Kristallrichtungen unterschiedlichen Maße durch den Zusatzleitwert verfälscht und zwar im Sinne einer Verkleinerung der experimentell erreichten  $\bar{U}$ -Werte. Da  $\log(R \times F)$  gegen  $\bar{U}$  für die theoretischen Kurven in Abb. 38 im Bereich hoher  $\Delta\phi$ -Werte praktisch horizontal verläuft, führt der Effekt jedoch nur zur Verschiebung der experimentellen Punkte in horizontaler Richtung nach rechts. Der Knick beim Übergang von der Chemisorptions- zur Oxidationsphase (Abb. 38) bleibt aber als eine wichtige qualitative Eigenschaft der Kurve erhalten. Die Tatsache, daß er für unterschiedliche Richtungen an unterschiedlichen Stellen im Diagramm erscheint, hat jedoch nichts mit Unterschieden in den zugehörigen Barrierenparametern zu tun, sondern mit unterschiedlich starken Abweichungen vom Zwei-Band-Modell in Form des Zusatzleitwerts bei mittleren negativen Spannungen. Dies soll an einem Beispiel in Abb. 41 veranschaulicht werden. Für die gleichen Proben wie in Abb. 38 wird hier gezeigt, wie sich die Größen  $R \times F$  und  $\bar{U}$  während der Alterung ändern. Im Unterschied zu Abb. 38 ist  $\bar{U}$  in diesem Fall jedoch nicht aus den experimentellen Kennlinien sondern aus nach dem Zwei-Band-Modell berechneten Kennlinien bestimmt worden. Die zur Berechnung notwendigen Barrierenparameter wurden aus den experimentellen Kennlinien nach dem in 6.1.2 beschriebenen Verfahren ermittelt. Zur Unterscheidung wird die

Größe  $\bar{U}$  in diesem Fall mit  $\bar{U}_{\text{rech}}$  bezeichnet. Da die Größe  $\bar{U}_{\text{rech}}$  aus den berechneten Kennlinien gewonnen wird, hängt sie nur von den Barrierenparametern ab.

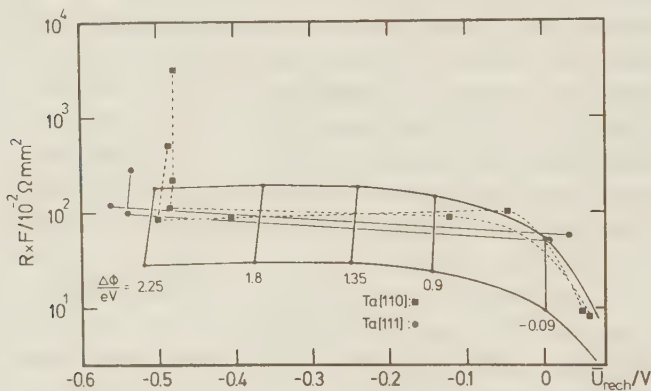


Abb. 41: Änderung von  $R \times F$  und  $\bar{U}_{\text{rech}}$  mit der Alterung für die gleichen Proben wie in Abb. 38. Die Größe  $\bar{U}_{\text{rech}}$  wurde aus berechneten Kennlinien bestimmt (siehe Text). Die Ergebnisse der Berechnung aus Abb. 38 für  $L_K^M = 9$  und  $L_K^M = 10$  sind miteingezeichnet.

Vergleicht man Abb. 38 und 41, so stellt man fest, daß starke Unterschiede für die Maximalwerte von  $\bar{U}$ , wie sie Abb. 38 noch zeigt, nicht mehr gefunden werden. Da die Kennlinien unabhängig von der Kristallrichtung nahezu die gleichen Barrierenparameter aufweisen, haben sie in Abb. 41 auch  $\bar{U}_{\text{rech}}$  Werte von gleicher Größe. Die experimentelle Größe  $\bar{U}$  in Abb. 38 kann diesen Sachverhalt durch den Einfluß eines von der Kristallrichtung abhängigen Zusatzleitwerts nicht wiedergeben. Wie in Abb. 38 ist aber auch in Abb. 41 der gleiche Übergang von der Chemisorptions- zur Oxidationsphase zu finden. In beiden Fällen weist ein Knick in der Darstellung darauf hin, daß sich während der Oxidationsphase die

Barrierenparameter  $\Delta\phi$  und  $\phi_1$  nicht ändern, der Widerstandsanstieg stattdessen durch Schichtdickenwachstum bedingt ist.

Neben den durch Anpassung gewonnenen Parameterwerten  $\Delta\phi$ ,  $\phi_1$  gibt es ein davon unabhängiges Argument, daß  $\Delta\phi_{\max}$  für verschiedene Kristallrichtungen nicht in dem Maße unterschiedlich sein kann, wie man es bei naiver Betrachtung der unterschiedlichen  $\bar{U}$ -Werte erwarten würde, nämlich um z.B. ca. 0.5 eV (Abb. 38).

An sich wären Unterschiede dieser Größenordnung nicht unverständlich, wenn man annimmt, daß für die Austrittsarbeit  $\phi_1$  ins Oxid ähnliche Abhängigkeiten von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche bestehen wie für die in 2.2 dargestellte Austrittsarbeit ins Vakuum. Wir müßten jedoch in diesem Fall auf entsprechend stark unterschiedliche Werte des Mottpotentials schließen (vergl. 2.1) mit der Konsequenz entsprechend stark unterschiedlicher Oxidschichtdicken und Tunnelwiderstände.

Numerisch ergeben sich aus der Cabrera-Mott-Theorie bei  $\Delta\phi$ -Unterschieden von 0.5 eV Schichtdickenunterschiede von ca. 5 Å. Die daraus resultierenden Unterschiede in  $e^{2LR(0,0)}$  hätten eine Änderung der Größe  $R \times F$  um einen Faktor größer  $10^2$  zur Folge. Solche Unterschiede wurden jedoch nicht gefunden. Vielmehr zeigt gerade Abb. 22 bzw. Abb. 38 verhältnismäßig einheitliche Werte von  $R \times F$  für [111] und [110] bei starker Asymmetrie.

Damit unterscheiden sich die Kennlinien für die verschiedenen Kristallrichtungen nicht in ihren Barrierenparametern sondern in unterschiedlichen Abweichungen vom Zwei-Band-Modell. In welcher Weise diese Abweichungen auftreten, soll nun an einigen Beispielen etwas genauer untersucht werden.

Vergleicht man nun die Form experimenteller und berechneter Kennlinien, so stellt man Abweichungen bei kleinen bis mittleren negativen Spannungen fest (Abb. 11, 32). Die experimentellen

Kennlinien weisen in diesem Bereich zusätzliche Beiträge zum Leitwert auf. Betrachtet man Abb. 19, in der Kennlinien für Tantalproben auf [110], [111] und [100] vorgestellt wurden, so wird das besonders deutlich für Proben auf [100]. Für diese Kristallrichtung nimmt der Leitwert bei negativen Spannungen fast linear zu, während er für [110] und [111] noch nahezu parabelförmig mit der Spannung verläuft.

Für alle drei Kristallrichtungen läßt sich jedoch beobachten, daß sich die Abweichungen von der berechneten Kennlinienform erst während der Alterung entwickeln, wie mit Hilfe der folgenden Beispiele gezeigt werden soll. In Abb. 42 ist dargestellt, wie sich die Kennlinienform für eine Probe auf [100] während der Alterung ändert, hierbei weisen die Zahlen an den Kennlinienästen auf die Reihenfolge der Messungen hin. Ist zu Beginn der Alterung (Kennlinie 1) noch annähernd ein parabelförmiger Verlauf des Hintergrundleitwerts zu erkennen, so entwickelt sich die Kennlinienform während der Chemisorptionsphase in der Art, daß sie immer mehr von der Parabel abweicht, bis schließlich als Endzustand der Leitwert bei negativen Spannungen linear ansteigt (Kennlinie 2). In der anschließenden Oxidationsphase bleibt der lineare Kennlinienverrlauf erhalten, die zunehmende Oxidschichtdicke führt nur dazu, daß die beiden Kennlinienäste steiler werden (Kennlinie 3). Damit treten erst während der Alterung Abweichungen der experimentellen Kennlinie von der Parabelform auf.

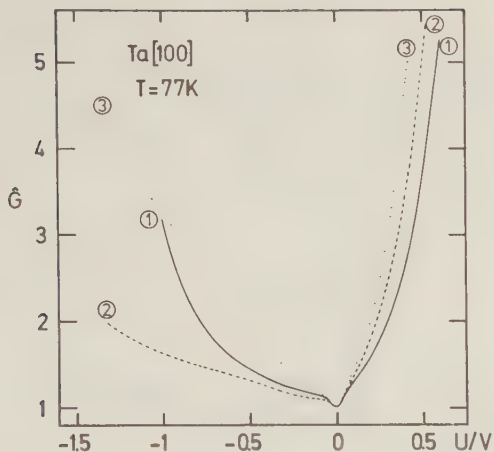


Abb. 42: Änderung der Kennlinienform während der Alterung für eine Tantalprobe auf [100]. Die Zahlen an den Kennlinienästen weisen auf die Reihenfolge der Messungen hin.

Während für Proben auf [100] die Abweichungen von der Parabelform somit noch leicht durch den linearen Verlauf bei negativen Spannungen zu erkennen sind, ist das für Proben auf [110] nicht so einfach möglich. Aus diesem Grund wurde die Abweichung der experimentellen Kennlinien von nach dem Zwei-Band-Modell berechneten Kennlinien, deren Parameter nach dem in 6.1.2 beschriebenen Verfahren ermittelt wurden, rechnerisch bestimmt. Hierbei ist die Differenz zwischen experimentellen Werten  $\hat{G}_{exp}$  und berechneten Werten  $\hat{G}_{th}$ , bezogen auf die berechneten Werte, für den gesamten Spannungsbereich ermittelt worden. In Abb. 43 sind diese Abweichungen für verschiedene Alterungszustände aufgezeichnet. Die Zahlen an den Kennlinien weisen auf die Reihenfolge der Messungen hin.

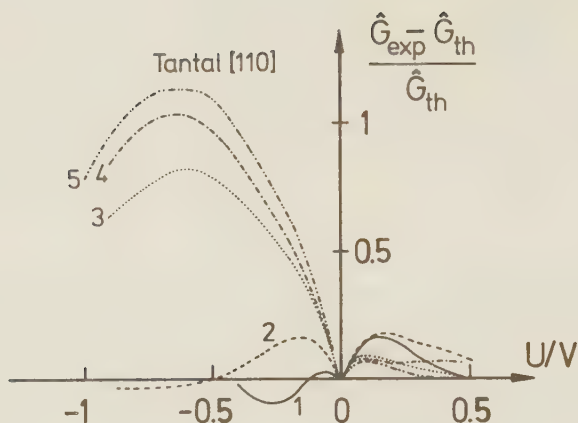


Abb. 43: Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten  $\hat{G}$  - Werten für eine Probe auf [110]. Jede Kurve stellt einen Alterungszustand dar, wobei die Kennzeichnung mit Zahlen die zeitliche Reihenfolge der Zustände deutlich macht. Der Übergang von der Chemisorptions- zur Oxidationsphase findet von Kennlinie 3 zu Kennlinie 4 statt.

Abb. 43 zeigt, daß während der Alterung die experimentelle Kennlinie zunehmend bei negativen Spannungen von der Tunnelparabel nach dem Zwei-Band-Modell abweicht. Welche Unterschiede in den Abweichungen zwischen Proben auf [111] und Proben auf [110] gefunden werden, ist in Abb. 44 dargestellt. Um hier zwischen den beiden Kristallrichtungen vergleichen zu können, wurden Proben mit nahezu gleichen Barrierenparametern ausgewählt.

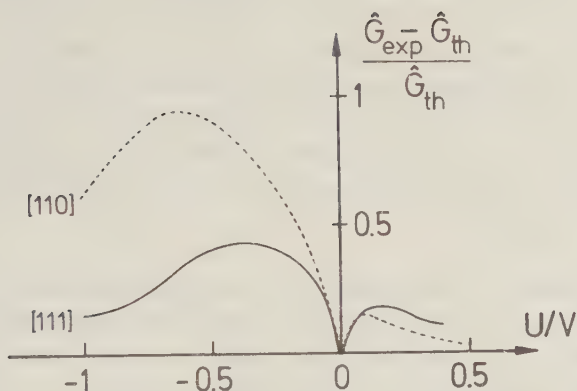


Abb. 44: Vergleich der Abweichungen von der berechneten Tunnelparabel für eine Probe auf [110] und eine auf [111].

Barrierenparameter:  $2E = 4.5 \text{ eV}$

[110]:  $L\bar{\kappa}(0,0) = 9.23, \phi_1^0 = 0.65 \text{ eV}, \Delta\phi = 2.13 \text{ eV}$

[111]:  $L\bar{\kappa}(0,0) = 9.15, \phi_1^0 = 0.67 \text{ eV}, \Delta\phi = 2.10 \text{ eV}$

Aus Abb. 44 läßt sich deutlich erkennen, daß für Proben auf [111] die geringeren Abweichungen auftreten. Somit findet man die geringsten Abweichungen vom Zwei-Band-Modell für Proben auf [111] gefolgt von Proben auf [110], während für Proben auf [100] die größten Abweichungen zu finden sind (vergl. Abb. 42).

Da die zusätzlichen Leitwärtsbeiträge von der Orientierung abhängen, sind die Ursachen dafür auf der Tantalseite oder im Grenzbereich Tantal-Oxid zu suchen.

So wurde innerhalb der Bochumer Arbeitsgruppe schon früher die Vermutung ausgesprochen [60], daß diese Abweichungen vom Zwei-Band-Modell durch die Eigenschaften des Tantals und zwar durch die Struktur der d-Band-Zustandsdichte hervorgerufen werden. Dies kann jedoch auf Grund der jetzt vorliegenden Ergebnisse ausge-

geschlossen werden. Wie nämlich Abb. 42 und Abb. 43 deutlich zeigen, bilden sich die Abweichungen erst mit der Alterung aus, was nicht zu verstehen wäre, wenn die Zustandsdichte des Tantals den zusätzlichen Leitwertbeitrag verursachen würde. Wie noch eingehend im Kapitel 6.4 dargestellt wird, nehmen wir auf Grund der neuen Erkenntnisse als Ursache für den Zusatzbeitrag zum Leitwert Störstellenzustände im Oxid nach der Tantal-Oxid-Grenzfläche an.

Somit unterscheiden sich Kennlinien von Tunnelkontakten auf unterschiedlichen Kristallflächen nicht in ihren Barrierenparametern, sondern in einem sich während der Alterung für jede Kristallrichtung unterschiedlich ausprägenden Zusatzleitwert bei negativen Spannungen.

## 6.4 Umladung von Störstellen

Wie in 6.3 gezeigt wurde, entstehen im Laufe der Alterung Abweichungen vom Zwei-Band-Modell bei negativen Spannungen in Form zusätzlicher Leitwertsbeiträge. Hierbei ist die Größe dieser Beiträge für die verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich. Die Diskussion in 6.3 ergab weiterhin, daß die Ursachen für diese Abweichungen im Grenzbereich Tantal-Oxid liegen müssen.

Im folgenden Abschnitt wird nun versucht eine Interpretation dieser experimentellen Befunde zu geben. Auf das in Abb. 43 und Abb. 44 bei  $U = 0$  zu beobachtende Minimum wird dabei nicht eingegangen, da es sich um die schon in Kapitel 3 erläuterte und nach Altshuler und Aronov verstandene "grobe Nullpunktsanomalie" handelt.

Die Vorstellungen über die Metall-Oxid-Übergänge, von denen das Zwei-Band-Modell ausgeht, wurden durch Abb. 10 illustriert. So wird für den Übergang bei  $x = -L/2$ , der dem Übergang Tantal-Oxid entsprechen soll, stets vorausgesetzt, daß für  $x < -L/2$  ein ungestörtes Metall und für  $x > -L/2$  ein ungestörter Isolator mit ausgeprägter Energielücke vorliegt. Somit geht dieses Modell in allen Fällen von einem abrupten Metall-Isolator-Übergang aus. Abweichungen von dieser Form des Übergangs, wie sie sich während der Alterung ausbilden, werden in den Modellvorstellungen nicht berücksichtigt.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurde, stellt die Alterung einen wiedereinsetzenden Oxidationsprozeß im Sinne der Theorie von Cabrera und Mott dar. Das Oxidwachstum wird hierbei durch die feldunterstützte Diffusion von Tantalionen bestimmt, d.h. während der Oxidation "löst sich das Metall auf" und diffundiert zur Oxid-Sauerstoff-Grenzfläche. Man muß daher davon ausgehen, daß mit beginnender Oxidation die Schärfe der Grenze zwischen Metall und dem in stöchiometrisch richtiger Zusammen-

setzung vorliegenden Oxid abnimmt.

Wie ist diese Situation und ihre Auswirkung auf die Tunnelkennlinie physikalisch zu beschreiben?

Wir haben zwei naheliegende und in der Literatur in unterschiedlichster Form [61, 62, 56] anzutreffende Möglichkeiten diskutiert, welche, für den vorliegenden Fall, beide am experimentellen Befund scheitern.

Die erste Möglichkeit besteht in der Annahme einer im Übergangsbereich veränderten Barrierenform. Schwarz und Halbritter [61] nehmen z.B. für  $\text{Nb/Nb}_2\text{O}_5/\text{Pb}$ -Kontakte eine Rechteckschwelle mit in den beiden Randzonen angesetzten Dreiecksübergängen an. Dies entspricht in gewissem Sinne einem allmählichen Übergang zu einem Isolator mit einem allmählich erst im größeren Abstand von der Metallelektrode erreichten hohen Wert der Austrittsarbeit.

Eigene Versuche, durch entsprechende Veränderung der Barrierenform gegenüber dem Trapezmodell die beobachteten Abweichungen zu erklären, sind jedoch gescheitert. Der Grund dafür liegt fast auf der Hand, da die versuchsweise Erniedrigung der Barriere auf der Tantalseite in allen Modellrechnungen den positiven Kennlinienzweig in stärkerem Maße als den negativen Zweig beeinflusst. Die Erniedrigung bringt also Veränderungen gerade dort, wo experimentell keine Abweichungen vom Trapezmodell auftreten, und läßt die beobachteten Abweichungen auf dem negativen Kennlinienast unerklärt. Dies liegt daran, daß bei positiver Polung der Tantalelektrode der Energiebereich oberhalb der Fermienergie  $E_F^{\text{Ta}}$  des Tantals, in dem sich die modellmäßige Barrierenveränderung am stärksten bemerkbar macht, zum Tunnelstrom beiträgt, während bei negativer Polung nur der Energiebereich unterhalb  $E_F^{\text{Ta}}$  beiträgt, für welchen die Tunnelwahrscheinlichkeit schwächer von der Modellveränderung beeinflusst wird.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit ist ebenfalls sehr naheliegend,

führt jedoch in ihrer einfachsten Form gleichfalls zum Widerspruch mit dem experimentellen Ergebnis. Sie besteht in der Annahme hoher Störstellendotierungen durch Überschußtantalionen auf der dem Tantal nahen Seite des Oxids. Daß eine solche Dotierung bei wiedereinsetzender feldunterstützter Ionendiffusion beim Übergang von der Chemisorptions- zur Oxidationsphase entstehen muß, liegt auf der Hand. Versucht man sie in konventioneller Halbleiterterminologie zu beschreiben, so kommt man zum Bild einer hochdotierten, eventuell metallisch entarteten n-Halbleiterschicht zwischen Metall und wohlausgebildetem stöchiometrischen Oxid, welche als Verfeinerung des Trapezmodells in Abb. 10 bei  $x = -L/2$  einzufügen wäre. Wir beschreiben dieses Halbleiterbild und seine Konsequenzen etwas genauer, weil gerade die Aspekte, in denen es scheitert, besonders lehrreich sind und ihre Diskussion zum Verständnis der Physik der Randschicht führen.

Im Rahmen des Halbleitermodells erwartet man, daß die in der Grenzschicht befindlichen Störstellen einen Zusatzbeitrag zum Tunnelleitwert liefern. Die maximal möglichen Zusatzbeiträge werden dabei in dem Fall geliefert, in dem sich die Tunnelstrecke der Elektronen um die Breite  $x_s$  der Störstellenrandschicht verkürzt.

Mit Hilfe der in Abb. 43 dargestellten Ergebnisse soll abgeschätzt werden, welche Verkürzung der Tunnelstrecke vorliegen muß, um die beobachteten Abweichungen vom Zwei-Band-Modell zu bewirken, d.h. es wird eine Abschätzung für die Breite  $x$  der Randschicht gegeben. Dabei wird zunächst vorausgesetzt, daß der Zusatzleitwert auf einen homogen die ganze Tunnelfläche betreffenden Effekt zurückzuführen ist. Die Diskussion an späterer Stelle führt jedoch zu einer Korrektur dieser Voraussetzung.

Aus Abb. 43 läßt sich entnehmen, daß für die maximalen Abweichungen bei stark asymmetrischen Kennlinien gilt:

$$\hat{G}_{\text{exp}} = 2 \hat{G}_{\text{th}} \quad \text{bei } U = -0.7 \text{ V}$$

Damit ist bei dieser Spannung der experimentelle Leitwert doppelt so groß wie der sich aus dem Zwei-Band-Modell ergebende Leitwert. Die Größe des Tunnelleitwertes hängt nach Gleichung 2.7 und 2.8 exponentiell von  $L\bar{\kappa}$  ab. Da in der folgenden Abschätzung nur die Größenordnung der Variation des Leitwerts mit  $L\bar{\kappa}$  von Bedeutung ist, wird in einer Vereinfachung  $L\bar{\kappa}(E,U)$  durch die Größe  $L\bar{\kappa}(0,0)$  ersetzt. Mit dieser Vereinfachung und mit der Annahme, daß die maximale Erhöhung des Leitwerts durch eine Verringerung der Tunnelstrecke  $L$  um die Strecke  $x_s$  hervorgerufen wird, läßt sich dann der Befund aus Abb. 43 beschreiben durch:

$$e^{-2(L-x_s)\bar{\kappa}(0,0)} = 2e^{-2L\bar{\kappa}(0,0)} \quad \text{bei } U = -0.7 \text{ V}$$

Durch Umformung erhält man:

$$e^{2x_s\bar{\kappa}(0,0)} = 2$$

Die Größe von  $\bar{\kappa}$  kann mit Hilfe von (2.9), (2.11) und (2.12) berechnet werden. Für  $x_s$  erhält man dann:

$$x_s \approx 1 \text{ Å}$$

Somit würde die Ausdehnung der Störstellenrandschicht ca. 1 Å betragen. Die daraus folgenden Konsequenzen für das Halbleiterbild werden noch erläutert.

In der Randschicht sind für  $U = 0$  alle Störstellen ionisiert, da sie ja als Ionen und wegen ihres Ionencharakters unter dem Einfluß des Mottpotentials in das Oxid eingetreten sind. Die Energieniveaus der ionisierten und damit unbesetzten Störstellen liegen oberhalb der Fermienergie. Legt man eine in Bezug auf die Tantalelektrode negative Spannung an den Tunnelkontakt, so gelangen in der dotierten Zwischenschicht die Energieniveaus der ionisierten Störstellen, die bei  $U = 0$  oberhalb der Fermienergie

lagen, unterhalb der Fermienergie des Tantals und werden so mit Elektronen besetzt. Durch das Anlegen einer Spannung findet somit eine Umladung von Störstellen statt.

In welchen Punkten die Beschreibung der Randschicht in einem Halbleitermodell scheitert und welche Schlüsse daraus zu ziehen sind, soll nun mit Hilfe von Abb. 45 erläutert werden. In der Darstellung eines Bändermodells wird hier die Tunnelbarriere in der mit einer Störstellenrandschicht erweiterten Form für die Fälle  $U = 0$  und  $U < 0$  gezeigt.

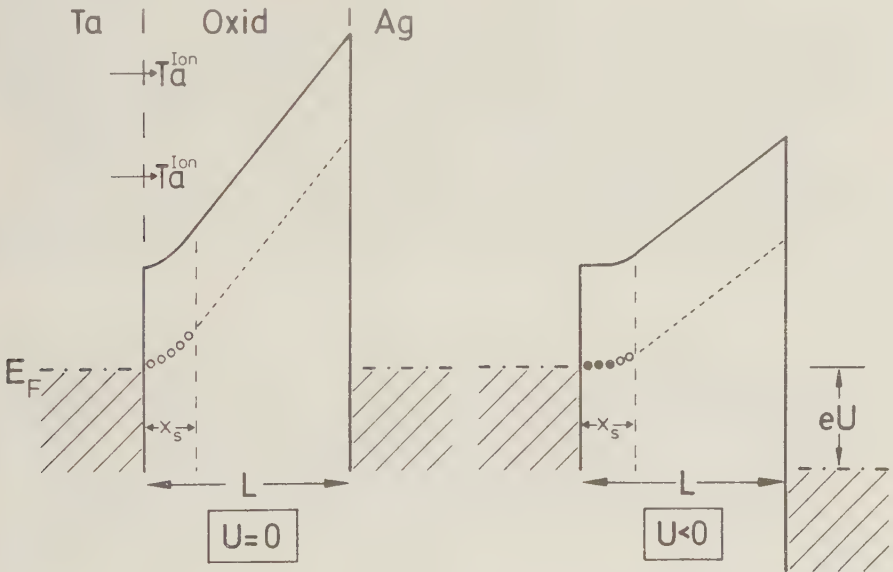


Abb. 45: Modell der mit Störstellenrandschichten der Breite  $x_s$  erweiterten Trapezzschwelle für den Fall  $U = 0$  und für  $U < 0$ .<sup>s</sup> Eingezeichnet sind die unterhalb des Leitungsbands des Oxids liegenden Energieniveaus der Störstellen. Die leeren Kreise stellen ionisierte, die ausgefüllten Kreise besetzte Störstellen dar.

Im Rahmen eines Halbleitermodells ist bei einer nur atomaren Ausdehnung der Randschicht  $x_s$  die durch das äußere Feld erfolgende Störstellenenergieverschiebung in Bezug auf die Tantalelek-

trode gering. Für  $U = -0.7$  V beträgt sie weniger als 40 meV. Daß dabei eine schwächere Ankopplung der Störstellen an das Metall im Fall positiver Spannung als im Fall negativer Spannung vorliegt, erscheint nicht denkbar. Somit sollten die Störstellenzustände nicht nur im besetzten Zustand bei negativen Spannungen als Ausgangszustand für tunnelnde Elektronen sondern auch im unbesetzten Zustand bei positiven Spannungen als Zielzustände tunnelnder Elektronen in dem Sinne wirksam sein, daß sie die Tunnelstrecke um  $x$  verkürzen. Die Asymmetrie des Zusatzbeitrages zum Leitwert wäre  $s$  dann aber unverständlich, da man experimentell die Existenz einer Randschicht nicht bemerken sondern nur die in Abb. 45 durch  $L - x$  dargestellte Strecke als Barrierendicke beobachten würde. Daß das experimentelle Ergebnis anders aussieht, zeigt jedoch gerade, daß die Beschreibung mit einem Halbleitermodell nicht möglich ist. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn die Abschätzung für die Breite  $x$  der Randschicht liefert einen Wert von 1 Å. Das Halbleiterbild  $s$  kann jedoch nicht auf einer atomaren Skala gelten.

Auch die Veränderung des Potentialverlaufs, die durch die Umladung der Störstellen erfolgt, wirkt sich auf den Dämpfungsparameter nicht so aus, daß eine Erhöhung des Leitwerts bei negativen Spannungen stattfindet. Die damit verbundene Änderung des Dämpfungsparameters führt hier vielmehr, wie eine genauere, hier nicht wiedergegebene Diskussion zeigt, zu einer Erniedrigung des Leitwerts.

Weiterhin plausibel bleibt jedoch, daß durch das äußere Feld eine Umladung stattfindet, wobei in einem Zustand ein positives Tantalion und im anderen Zustand ein neutrales Tantalatom vorliegt. Hingegen kann die Lage der zugehörigen Elektronenzustände auf der Energieachse nicht durch ein vom Ionisierungszustand unabhängiges Niveau beschrieben werden, wie es in Abb. 45 geschieht.

So ist der neutrale Zustand dadurch gekennzeichnet, daß sich das

Tantalatom der Randschicht am Energiekontinuum der nichtlokalisierten Elektronenzustände des Metalls beteiligt. Man erhält beliebig kleine Anregungsenergien in nichtlokalisierte Zustände und somit eine Beteiligung des Tantalatoms an der metallischen Leitfähigkeit. Liegt hingegen der ionisierte Zustand vor, so wird die Energie des lokalisierten angeregten Zustands nicht beliebig klein sondern vielmehr gleich der Anregungsenergie ins Leitungsband des Oxids sein.

Das Umladen der Störstellen vom ionisierten in den neutralen Zustand hat damit schließlich für die Grenzschicht zur Folge, daß ein lokaler Übergang vom Isolator zum Metall erfolgt. Jedoch ist dieses Problem des lokalen, in der Randschicht durch das äußere Feld hervorgerufenen Metall-Isolator-Übergangs letztlich nicht in einem Einelektronenmodell mit gleichem Hartree-Fock-Potential für beide Fälle zu beschreiben. Ein solches Modell stellt aber das Bändermodell dar.

Es liegt hier vielmehr ein Übergang zwischen zwei qualitativ unterschiedlichen Grundzuständen vor, welche zwar energetisch eng benachbart sind, und von dem daher der eine oder der andere durch eine kleine äußere Potentialänderung stabilisiert werden kann, die aber durch eine qualitativ unterschiedliche Elektronenstruktur charakterisiert sind, welche nicht durch stetige Parameteränderungen auseinander hervorgehen.

Das Anlegen einer Spannung an den Tunnelkontakt hat im Rahmen der erläuterten Vorstellungen dann die folgenden Konsequenzen. Bei positiven Spannungen liefern die Störstellen, die in diesem Fall dann alle ionisiert sind, keine zusätzlichen Leitwärtsbeiträge, da die angeregten Zustände weit entfernt im Leitungsband des Oxids liegen. Bei diesem Spannungsvorzeichen finden wir somit im gesamten Tunnelbereich der Länge  $L$  eine voll ausgebildete Energielücke vor. Wird eine negative Spannung angelegt, so werden positive Ionen zu neutralen Tantalionen umgeladen, die dann an

die Tantalelektrode angebunden sind, d.h. die Metall-Isolator-Grenze wird mehr zur Silberelektrode hin verschoben. Durch die Verkürzung der Tunnelstrecke  $L$  entstehen zusätzliche Leitwertbeiträge. Schematisch ist das Spannungsverhalten in Abb. 46 dargestellt. Für  $U < 0$  ist die Tunnelstrecke  $L$  um  $x_s$  verkürzt, das Metall reicht um diese Strecke weiter ins Oxid hinein. Für  $U > 0$  liegen nur ionisierte Störstellen vor, die tunnelnden Elektronen sehen auf der gesamten Länge  $L$  eine ausgeprägte Energielücke.

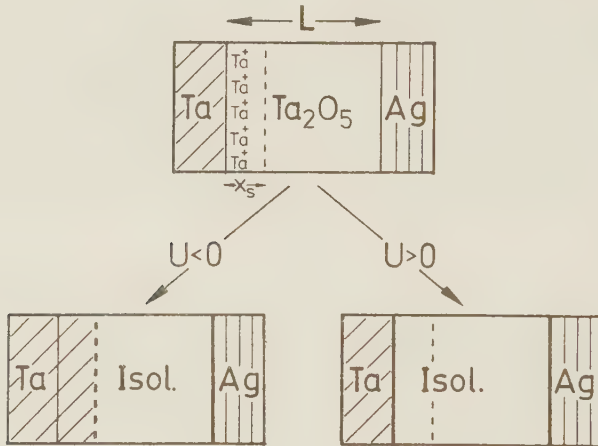


Abb. 46: Schematische Darstellung, wie sich durch Anlegen einer äußeren Spannung die Metall-Isolator-Grenze bei einem gealterten Tunnelkontakt verschiebt.

Die hier-erläuterten Vorstellungen führen jedoch eher zu einem Zusatzbeitrag zum Leitwert, welcher auch für hohe negative Spannungen erhalten bleibt, als zu einem, wie aus den Abbildungen 43 und 44 zu schließen wäre, nur für kleine und mittlere Spannungen auftretenden Beitrag. Die dort erkennbare Abnahme der Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Leitwert bei hohen nega-

tiven Spannungen sollten aber in dieser Hinsicht nicht überinterpretiert werden, denn den Hauptbefund stellt die schon allein aus der experimentellen Kennlinie zu ersehende Tatsache dar, daß ein Zusatzbeitrag zum Leitwert bei negativen Spannungen auftritt. Entscheidend wird die Variation der Leitwertdifferenz bei negativen Spannungen durch den Verlauf der nach dem Zwei-Band-Modell berechneten Kennlinie bestimmt, deren Parameter nach dem in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Verfahren gewonnen werden. Bei diesem Verfahren soll die experimentelle Kennlinie durch die berechnete Kennlinie besonders bei hohen Spannungen bis auf eine additive Konstante bestmöglich wiedergegeben werden. Das mögliche Auftreten eines Zusatzbeitrages zu dem nach dem Zwei-Band-Modell berechneten Leitwert wurde jedoch nicht berücksichtigt, so daß die additive Konstante beliebig kleine Werte annehmen konnte. Bei hohen negativen Spannungen kann so die Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Leitwert beliebig klein werden, was dazu führt, daß zusätzliche Leitwertsbeiträge scheinbar verschwinden. Als Konsequenz des hier gegebenen Interpretationsversuchs ist dies bei zukünftigen Auswertungen des groben Kennlinienverlaufs zu berücksichtigen. Die Berücksichtigung eines nicht verschwindenden Zusatzleitwertes führt jedoch nicht zu wesentlich unterschiedlichen Barrierenparametern, wie z.B. aus Abb. 33 deutlich wird, so daß sich an den bisherigen Schlußfolgerungen nichts ändert.

Im Rahmen der hier gegebenen Interpretation läßt sich nun auch erstmals das in Kapitel 5.2.1 beschriebene hysteretische Verhalten des groben Kennlinienverlaufs verstehen. Es ist plausibel, daß die qualitativ unterschiedlichen Zustände "Metall" und "Isolator", welche die Grenzschicht je nach Vorzeichen der anliegenden Spannung annimmt, bei Veränderung des Spannungsvorzeichens metastabil erhalten bleiben, weil der Übergang in den neuen Grundzustand einen bei tiefen Temperaturen innerhalb der Meßzeit nicht aktivierbaren Prozeß darstellt. Die dann beim Übergang zwischen diesen Zuständen auftretende Hysterese sollte auch

bei der Messung des groben Kennlinienverlaufs wiederzufinden sein. Qualitativ müßte bei der Messung des groben Kennlinienverlaufs, wenn von positiven zu negativen Spannungen gemessen wird, die Kennlinie bei höheren Widerstandswerten liegen, als wenn von negativen zu positiven Spannungen gemessen wird. Experimentell wird diese Erwartung durch den schon in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Befund der Kennlinienhysterese bestätigt. Ein Beispiel für diese Hysterese des großen Kennlinienverlaufs zeigt Abb. 47.

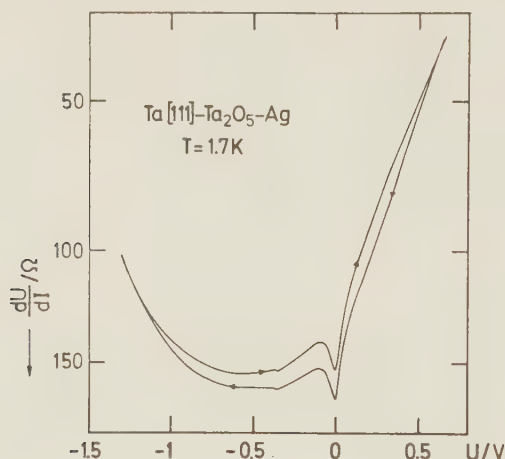


Abb. 47: Hysterese in der Leitwert-Spannungskennlinie beim mehrmaligen Durchfahren der Kennlinien. Dargestellt ist das Verhalten für eine Ta-Probe auf [111] bei  $T = 1.7$  K.

Die in Abb. 47 dargestellte Hysterese des groben Kennlinienverlaufs kann als ein Beispiel gelten, wie es stets für stark polaritätsabhängige Kennlinien gemessen wird.

Eines der wenigen Beispiele, bei denen die Hysterese mit sprunghaften Leitwertsänderungen verbunden ist, zeigt der grobe Kenn-

linienverlauf in Abb. 48. Eine Kalibrierung zu dieser Messung liegt zwar nicht vor, sie ist aber für die Interpretation an dieser Stelle nicht notwendig. Der Vergleich mit anderen Kennlinien zeigt, daß der Leitwert im dargestellten Bereich ca. um den Faktor 3 bis 4 variiert.

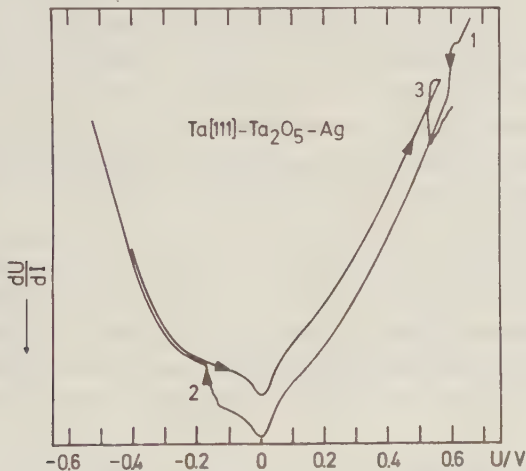


Abb. 48: Hysterese in der Leitwert-Spannungskennlinie mit sprunghaften Änderungen des Leitwerts bei  $T = 4.2\text{K}$ . Die Zahlen an den Kennlinienästen werden im Text erläutert.

Die Aufzeichnung der in Abb. 48 dargestellten Kennlinie wurde bei Punkt 1 begonnen und über Punkt 2 bis ca.  $-0.6\text{ V}$  fortgesetzt. Hier wurde dann die Meßrichtung verändert, um nun den Spannungsbereich in der umgekehrten Richtung zu durchfahren, wo man schließlich Punkt 3 erreicht. An den in Abb. 48 mit 2 und 3 bezeichneten Punkten findet man bei der Kennlinienmessung Sprünge im groben Kennlinienverlauf. Hier zeigt sich nun, daß die frühere Voraussetzung, der Zusatzleitwert werde durch einen homogen die ganze Tunnelfläche betreffenden Effekt hervorgerufen, nicht gelten kann. Die Geometrie der Oxidschicht ist nämlich dadurch

gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Lateralausbreitung zur Dicke der Oxidschicht mehrere Zehnerpotenzen beträgt.

Leitwertsprünge der dargestellten Größe ließen sich aber bei Gültigkeit der genannten Voraussetzung nur beobachten, wenn Eigenschaftänderungen auf einer Länge von  $1 \text{ \AA}$  gleichzeitig auf der ganzen Tunnelfläche stattfinden würden, was aber nicht plausibel erscheint. Die beobachteten Sprünge sind somit ein Hinweis, daß die Leitwertänderungen durch Effekte hervorgerufen werden, die nicht die ganze Tunnelfläche sondern nur kleine Flächenbereiche betreffen. In diesen Bereichen finden dann Änderungen auf einer Länge statt, die größer ist als der abgeschätzte Wert für  $x_s$ .

Für den Kennlinienverlauf aus Abb. 47 ergibt sich im Rahmen dieser Interpretation, daß er aus einer Vielzahl von Leitwertsprüngen besteht, die nur hinreichend klein sind, um den Hintergrundleitwert als stetigen Kennlinienverlauf erscheinen zu lassen.

Damit stellen die bisher nicht verstandenen Befunde, wie sie Abb. 47 und Abb. 48 zeigen, letztlich eine Bestätigung des hier vorgeschlagenen Bildes dar.

Als Ergebnis dieses Kapitels kann somit festgehalten werden, daß die Abweichungen vom Zwei-Band-Modell durch die Umladung von Störstellen erklärt werden können, die zu einer Verschiebung der Metall-Isolator-Grenze führt. In welcher Weise die Eigenschaften der Störstellenrandschicht von der kristallographischen Orientierung der chemisch durch die wiedereinsetzende Oxidation angegriffenen Oberfläche abhängt, kann kaum vorausgesagt werden. Daß sie von dieser Orientierung abhängig ist, wie das Experiment beweist, erscheint plausibel.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die zeitlichen Änderungen der Eigenschaften von Metall-Oxid Tunnelkontakten auf Tantal- bzw. Niob-Einkristallen untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten polykristallin texturierte Niob- und Tantal-Drähte, die im UHV mit einer Elektronenstrahlkanone aufgeschmolzen wurden und danach einkristallin erstarrten. Die als Tunnelbarriere dienende Oxidschicht wurde nach Oxidation des Materials an Luft erhalten. Die Gegenelektrode bestand aus einer aufgedampften Silberschicht.

An solchen Dioden wurde der differentielle Leitwert als Funktion der Spannung bei 1.6 K, 4.2 K und 77 K gemessen. Bei Raumtemperatur traten Alterungsprozesse auf, die zu Änderungen der elektronischen Eigenschaften der Dioden führten. Die Eigenschaftsänderungen zeigten sich besonders deutlich bei der Messung des Hintergrundleitwerts, hierbei konnte sowohl eine Änderung des Absolutwerts als auch eine Änderung der Kennlinienform beobachtet werden. So entwickelten sich während der Alterung asymmetrische Leitwert-Spannungs-Kennlinien.

Um die Parameter der Tunnelbarriere zu bestimmen, erfolgte mit Hilfe des Zwei-Band-Modells die Auswertung der gemessenen Kennlinien. Diese Kennlinienanalyse lieferte das Ergebnis, daß während der Alterung die Potentialdifferenz  $\Delta\phi$  über der Oxidschicht stark zunimmt, gleichzeitig aber die Ablösearbeit ins Oxid auf der Tantal- bzw. Niobseite abnimmt. Die Auswertung der Schwellenparameter sowie der Tunnelwiderstände zeigte, daß der Alterungsprozeß einen wiedereinsetzenden Oxidationsprozeß im Sinne der Theorie von Cabrera und Mott darstellt. So konnte direkt die Phase der Chemisorption, in der Sauerstoff an der Oberfläche chemisorbiert wird und sich das Mott-Potential aufbaut, sowie die Phase der Oxidation, in der bei konstant bleibenden Potentialverhältnissen die Oxidschicht wächst, beobachtet werden.

Neben der Abnahme der Ablösearbeiten auf der Tantalseite wies zusätzlich die Messung und Auswertung spezieller Kennlinienstrukturen darauf hin, daß durch die Chemisorption von Sauerstoff an der Oxid-Silber-Grenzschicht auch Veränderungen an der Grenze Tantal- bzw. Niob-Oxid stattfinden. Die Kennlinienstrukturen lieferten so die Zusatzinformation, daß sich eine gestörte metallische Grenzschicht zwischen dem reinen Metall und dem Oxid ausbildet.

Mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit konnte so die früher beobachtete und nicht verstandene Vielfalt von Kennlinientypen und Kennlinienasymmetrien erklärt werden. Die Ursachen für diese Vielfalt liegen einerseits in einem je nach Präparationsverfahren stattfindenden Alterungsprozeß und andererseits in der hier erstmals beobachteten Abhängigkeit der Kennlinienform von der Kristallrichtung.

Die für die einzelnen Kristallrichtungen unterschiedlichen Kennlinien weisen jedoch keine Unterschiede in der Barrierenparametern auf. Dies zeigte sowohl die Kennlinienauswertung nach dem Zwei-Band-Modell als auch die Analyse des Oxidationsverhaltens der einzelnen Kristalloberflächen, die für alle Flächen auf gleiche Potentialverhältnisse während der Oxidation hinwies.

Die Kennlinien unterscheiden sich hingegen in ihrer unterschiedlich starken Abweichung vom Zwei-Band-Modell. Für alle Kristallrichtung gilt hierbei, daß im Laufe der Alterung bei negativen Spannungen zusätzliche Leitwertsbeiträge auftreten. Die Ursachen dieser Zusatzbeiträge liegen in der mitiedereinsetzender Oxidation zunehmenden Störstellendotierung des Oxids nahe der Tantal- bzw. Niobseite mit Tantal- bzw. Niobionen. Die Eigenschaften dieser störstellendotierten Zwischenschicht lassen sich durch Anlegen einer negativen Spannung an den MOM-Tunnelkontakt verändern. Die Änderung der Potentialverhältnisse bewirkt eine Umladung der vorher ionisierten Störstellen zu neutralen Stör-

stellen, d.h. aus Metallionen werden neutrale Metallatome. Die Zwischenschicht, die für  $U = 0$  Isolatoreigenschaften aufwies, hat nach der Umladung einen metallischen Charakter.

Durch die Messung des differentiellen Leitwerts als Funktion der Spannung ließ sich somit ein Einblick in das Oxidationsverhalten bei Raumtemperatur von Tantal- und Niobeinkristallen gewinnen. Es konnten Oxidationsparameter bestimmt sowie aktuelle Potentialverhältnisse während der Oxidation direkt abgefragt werden. Weiterhin konnte an der bei wiedereinsetzender Oxidation entstehenden hochdotierten Grenzschicht ein spannungsabhängiger Übergang zwischen Metall und Isolator beobachtet werden.

Das Ergebnis dieser Arbeit zeigt, daß neben den Eigenschaften des aufgewachsenen amorphen Oxids die Struktur der Grenzschichten das elektronische Verhalten von MOM-Kontakten auf Tantal und Niob bestimmt. Die Eigenschaften der Grenzschicht zwischen oxidiertem Metall und dem Oxid hängen dabei von der kristallographischen Orientierung der Metalloberfläche ab.

## Literaturverzeichnis

1. A. Barone, G. Paterno; 'Physic and Applications of the Josephson Effect'; John Wiley 1982
2. E.L. Wolf, Rep. Prog. Phys. 41, 1439 (1978)
3. J.L. Miles and P.H. Smith, J. Electrochem. Soc. 110, 1240 (1963)
4. J.H. Greiner, J. Appl. Phys., 42, 5151 (1971)
5. M. Brunner, H. Ekrut und A. Hahn, J. Appl. Phys., 53, 1596 (1982)
6. D.G. Walmsley, E.L. Wolf and J.W. Osmun, Thin Solid Films, 62, 61 (1979)
7. J.M. Rowell, M. Gurvitch and J. Geerk, Phys. Rev. B, 24, 2278 (1981)
8. J. Geerk, M. Gurvitch, D.B. Mc Whan and J.M. Rowell, Proc. 16th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Los Angeles, CA, August 19-25, 1981, in Physica B, 109-110, 1775 (1982)
9. S. Celaschi, T.H. Geballe and W.P. Lowe, Appl. Phys. Lett., 43, 794 (1983)
10. J.H. Magerlein, J. Appl. Phys., 55, 4027 (1984)
11. K. Gärtner, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1974
12. K. Gärtner u. A. Hahn, Z. Naturforsch. 31A, 861 (1976)
13. M. Brunner, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1980
14. H. Ekrut, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1983
15. N. Cabrera und N.F. Mott, Rep. Prog. Phys. 12, 163 (1948/49)
16. A.T. Fromhold, 'Theory of Metal Oxidation I', North Holland (1976)
17. Gmelins, Handbuch der anorgansichen Chemie, Sauerstoff, Verlag Chemie, Weinheim (1952)
18. Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, Tantal Teil A, Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim (1969)
19. R. Ghez, J. Chem. Phys., 58, 1838 (1973)
20. D.A. Vermilyea, Acta Metall., 6, 166 (1958)
21. N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B3, 1215 (1971)

22. N.D. Lang, 'The Density-Functional Formalism and the Electronic Structure of Metal Surfaces'; in Solid State Physics, Vol. 28, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, London 1973, pp. 225-300
23. J. Hölzl and F.K. Schulte, 'Work Function of Metals', in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 85, ed. by G. Höhler, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1979 pp. 1-150
24. R. Smoluchowski, Phys. Rev. 60, 661 (1941)
25. H.B. Michaelson, J. Appl. Phys., 48, 4729 (1977)
26. W.F. Brinkman, R.C. Dynes and J.M. Rowell, J. Appl. Phys. 41, 1915 (1970)
27. H. Ekrut and A. Hahn, J. Appl. Phys. 51, 1686 (1980)
28. K.H. Grundlach, J. Appl. Phys. 44, 5005 (1973)
29. J. Richter and P. Seidel, Phys. Status Solidi A 46, K25 (1978)
30. C.B. Duke, 'Tunneling in Solids', Academic Press, New York (1969)
31. A. Hahn, H. Ekrut and M. Westphal, Phys. Rev. B 26, 138 (1982)
32. A.F.G. Wyatt, Phys. Rev. Lett. 13, 401 (1964)
33. J.A. Appelbaum, Phys. Rev. Lett. 17, 91 (1966)
34. L.Y.L. Shen and J.M. Rowell, Phys. Rev. 165, 566 (1968)
35. J.A. Appelbaum and L.Y.L. Shen, Phys. Rev. B 5, 544 (1972)
36. J.M. Rowell and L.Y.L. Shen, Phys. Rev. Lett. 17, 15 (1966)
37. E.L. Wolf, R.H. Wallis and C.J. Adkins, Phys. Rev. B 12, 1603 (1975)
38. T. Will and P. Escudero, J. Appl. Phys. 52, 1405 (1981)
39. B.L. Altshuler and A.G. Aronov, Sol. St. Commun. 30, 115 (1979)
40. W.L. McMillan, Phys. Rev. B 24, 2739 (1980)
41. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Niob Teil A, Verlag Chemie, Weinheim (1969)
42. H. Stenzel, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1982
43. J.G. Adler and J. Jackson, Rev. Sc. Instr. 37, 1046 (1966)

44. M. Westphal, Dissertation Ruhr-Universität Bochum 1979
45. M. Brunner, H. Ekrut and A. Hahn, Sol. St. Commun. 46, 259 (1983)
46. A. Hahn, M. Brunner and H. Ekrut, Thin Solid Films 102, 221 (1983)
47. P. Siffert and A. Coche, IEEE Trans. Nucl. Sci., NS 11, 244 (1964)
48. A. Coche and P. Siffert in 'Semiconductor Detectors', ed. by G. Bertolini and A. Coche, North-Holland (1968), P. 131
49. J.P. Ponpon and P. Siffert, J. Appl. Phys. 49, 6004 (1978)
50. S. Kar and R. Varghese, J. Appl. Phys. 53, 4435 (1981)
51. W. Franz in Handbuch der Physik, ed. by S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin (1956), p. 155
52. S. Bermon and C.K. So, Sol. St. Commun. 27, 723 (1978)
53. S. Bermon and C.K. So, Phys. Rev. Lett. 40, 53 (1978)
54. A.F.G. Wyatt, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 1303 (1974)
55. E.L. Wolf, J. Zasadzinski, G.B. Arnold, D.F. Moore, J.M. Rowell and M.R. Beasley, Phys. Rev. B 22, 1214 (1980), und die dort aufgeführten Literaturzitate.
56. J. Halbritter, Surf. Sci. 122, 80 (1982)
57. R.C. Dynes and J. P. Garno, Phys. Rev. Lett. 46, 137 (1981)
58. H. Ekrut, unveröffentlicht
59. H.G. Jacob, "FORTRAN-Programm zur Ermittlung eines lokalen Optimums einer beschränkten multivariablen Gütefunktion ohne Kenntnis ihrer Ableitungen", Bericht des Institut für Meß- und Regelungstechnik der TU München zum Förderungsvorhaben PDV P6.1/22 und M-IMR/3 des BMFT
60. H. Ekrut, private Mitteilung
61. W. Schwarz and J. Halbritter, Suppl. Revue Le Vide les Couches Minces (1980) p. 443
62. Fred W. Schmidlin, J. Appl. Phys. 37, 2823 (1965)

Herrn Professor Dr. A. Hahn, unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand, danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seine hilfreiche Unterstützung bei der Lösung aufgetretener Probleme.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. E. Kneller, dem Leiter des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik, daß er mir die Durchführung der Arbeit an seinem Institut ermöglichte.

Für gute Zusammenarbeit danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, Herrn Dr. H. Ekrut und Herrn Dipl.-Phys. R. Küke, sowie Herrn B. Müller.

Frau G. Drießen möchte ich meinen Dank aussprechen für ihre Mühe und Sorgfalt beim Schreiben dieser Arbeit.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik gebürt mein Dank für ihre tatkräftige Hilfe.



## Lebenslauf

|             |                                                                                                                          |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 15.09.1954  | geboren in Duisburg-Hamborn als Sohn des Josef Brunner und seiner Ehefrau Eleonore, geb. Olszewski                       |
| Ostern 1961 | Aufnahme in die kath. Volksschule an der Kampstraße in Duisburg-Hamborn                                                  |
| Ostern 1965 | Aufnahme in das Leibniz-Gymnasium in Duisburg-Hamborn                                                                    |
| 14.05.1973  | Abitur                                                                                                                   |
| Juli 1973   | Grundwehrdienst bei der Bundeswehr                                                                                       |
| WS 1974/75  | Beginn des Studiums im Fach Elektrotechnik an der Ruhr-Universität Bochum                                                |
| WS 1976/77  | Diplom-Vorprüfung                                                                                                        |
| 21.03.1980  | Diplom-Hauptprüfung                                                                                                      |
| 01.05.1980  | Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Ruhr-Universität Bochum |













